

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

FRANÇOISE GAILLARD née CUSIN

Première Thèse

ÉTUDE CINÉTIQUE DE LA RÉACTION OXYDE DE CARBONE-OXYGÈNE PAR LES PHÉNOMÈNES D'INHIBITION DE CETTE RÉACTION

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 22 mai 1963 devant la commission d'examen

MM. P. LAFFITTE, Président

J. AMIEL }
G. AMAT } Examineurs



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550217_0032

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

FRANÇOISE GAILLARD née CUSIN

Première Thèse

**ÉTUDE CINÉTIQUE DE LA RÉACTION
OXYDE DE CARBONE-OXYGÈNE PAR LES
PHÉNOMÈNES D'INHIBITION DE CETTE RÉACTION**

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 22 mai 1963 devant la commission d'examen

MM. P. LAFFITTE, Président

J. AMIEL }
G. AMAT } Examinateurs



FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen : M. ZAMANSKY

G. JULIA	T Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	PONCIN	T Mécanique générale.	KIRRMANN	T Théories chimiques.
PRENANT	T Anatomie et Histologie comparée.	DUBREIL	T Arithmétique et Théorie des nombres.	CHADEFAUD	T Botanique.
GRASSE	T Evolution des êtres organisés.	QUELET	T Chimie organique.	Mlle LE BRETON	T Physiologie de la nutrition.
PRÉVOST	T Chimie organique.	CAGNIARD	T Géophysique appliquée.	SALEM	T Mathématiques générales.
WYART	T Minéralogie et Cristallographie.	CHAMPETIER	T Chimie macromoléculaire.	LELONG	T Application de l'analyse à la géométrie.
TEISSIER	T Zoologie.	CUVILLIER	T Micropaléontologie.	DEVILLERS	T Anatomie et Histologie comp.
MANGENOT	T Biologie végétale (Orsay).	JUNG	T Pétrographie.	EHRESMANN	T Topologie algébrique.
AUGER	T Physique quantique et Relativité.	TRILLAT	T Microscopie et diffraction électronique.	FRANÇON	T Physique (SPCN)
MONNIER	T Physiologie générale.	WIEMANN	T Chimie organique et struc.	GLANGEAUD	T Géographie physique et Géologie dynamique.
PIVETEAU	T Paléontologie.	JACQUINOT	T Spectroscopie et Physique céleste (Orsay).	GODEMENT	T Mathématiques (M.P.C.).
ROCARD	T Physique (E.N.S.)	VASSY	T Physique de l'atmosphère.	PISOT	T Tech. mathém. de la Physique.
CARTAN	T Mathématiques (E.N.S.).	DESTOUCHES	T Théories physiques.	ROCH	T Géologie.
LAFFITTE	T Chimie générale.	AMIEL	T Chimie générale.	SCHATZMAN	T Astrophysique.
FAVARD	T Géométrie supérieure.	HOCART	T Minéralogie et Cristallograph.	TERMIER	T Paléontologie stratig.
COULOMB	T Physique du globe.	J. P. MATHIEU	T Physique optique	ZAMANSKY	T Mathématiques générales.
Mlle COUSIN	T Biologie animale (SPCN).	COUTEAUX	T Biologie animale (P.C.B.).	LENNUIER	T Physique (M.G.P.).
CHRETIEN	T Chimie minérale.	MAY	T Zoologie (Orsay).	RIZET	T Génétique.
DRACH	T Zoologie.	CHOQUET	T Théorie des fonctions et Topologie.	ROUTHIER	T Géologie appli.
KASTLER	T Physique (E.N.S.)	FELDMANN	T Biologie végétale marine.	Mme TONNELAT	T Physique théorique.
EPHRUSSI	T Génétique.	GUINIER	T Physique des solides (Orsay).	DIXMIER	T Mathématiques (MPC).
RIVIERE	T Géologie (SPCN) et Sédim.	JOST	T Physiologie comparée.	SOUCHAY	T Chimie générale.
GAUTHERET	T Biologie végétale (PCB).	FORTET	T Calcul des probabilités et Physique mathématique.	AIGRAIN	T Electrotechnique générale.
LUCAS R.	T Recherches physiques.	SCHARTZ	T Calcul diff. et intégral.	BRUSSET	T Chimie systématique.
THOMAS A.	T Biologie cellulaire.	CHOUARD	T Physiologie végétale.	M. LEVY	T Physique théorique des hautes énergies (Orsay).
ARNULF	T Optique appliquée.	MALAVARD	T Aviation (Technique Aéron.).	Mme CHAIX	T Chimie biologique.
MORAND	T Physique enseignement.	BRELOT	T Calcul différentiel et intégral.	Mme HUREL-P.	T Biologie végétale (PCB).
SOLEILLET	T Physique (P.C.B.)	NORMANT	T Chimie organique	PIAUX	T Chimie (M.P.C.).
FORTIER	T Mécanique exp. des fluides.	BENARD	T Chimie minérale.	BRUN	T Mécanique théorique des fluides.
DANJON	T Astronomie.	BUVAT	T Botanique (E.N.S.).	LEDERER	T Chimie biologique.
PETIT	T Biologie maritime.	DUGUE	T Statistiques mathématiques.	Mme DUBREIL	T Mathématiques (Agrég.).
QUENEY	T Météorologie et dynamique atmosphérique.	SOULAIRAC	T Psychophysiologie.	Mme LELONG	T Mathématiques II (ENS).
GALLIEN	T Embryologie.	ULRICH	T Physiologie végétale.	BELLAIR	T Géologie (SPCN).
EICHHORN	T Botanique.	MARECHAL	T Optique théorique et appliquée.	COTTE	T Physique électrique.
DE CUGNAC	T Biologie végétale (SPCN).			DUBOIS J. E.	T Chimie organique
Mlle CAUCHOIS	T Chimie physique.			LAMOTTE	T Zoologie (ENS).
THELLIER	T Physique du globe.			MICHEL A.	T Chimie minérale (Orsay).
L'HERITIER	T Biologie générale (Orsay).			OLMER	T Energétique générale.
GRIVET	T Radioélectricité (Orsay).				

ROUAULT	T Electricité (Orsay).	CHARLOT	T Chimie analytique.	CAIRE	Géographie physique et Géologie dynamique.
GAUTHIER	T Mécanique appliquée.	LEMEE	T Physiologie végétale BMPV (Orsay).	COMOLET	T Mécanique des fluides.
BARCHEWITZ ...	T Chimie physique.	GUERIN	T Chimie MPC (Orsay).	CORABŒUF	Physiologie animale (Orsay).
BROSSEL	T Physique atomique.	CHATELET M. ...	T Chimie PCB.	DELLOUE	Physique de l'exosphère.
BUSER	T Physiologie comparée.	JEAN	T Physique nucléaire (Orsay).	GORENFLOT	Botanique II (Orsay).
CAMUS	T Physiologie végétale (BMPV).	MATTLER	T Physique SPCN.	HOUILLOU	Biologie animale PCB.
CASTAING	T Physique II Thermod. (Orsay).	BERGERARD	T Zoologie (Orsay).	JULLIEN J.	Chimie SPCN (Orsay).
CURIEN	T Minéralographie et Cristallog.	BERTEIN	T Electronique (Orsay).	MALGRANGE	T Technique math. de la Physique (Orsay).
MOYSE	T Physiologie végétale (Orsay).	BOUISSIÈRES ...	Chimique des radioéléments. (Orsay).	OLIVIER	Antropologie.
NOIROT	T Evolution des êtres organ.	Mme COUTURE..	T Thermodynamique et Mécanique physique.	NOZERAN	T Botanique II (Orsay).
PANNETIER	T Chimie générale.	ELLENBERGER ...	T Géologie des grandes régions du globe.	BLANC-LAPIERRE	T Physique ENS (Orsay).
POSSOMPES	T Zoologie.	FRANC	T Biologie animale PCB.	CHEVAUGEON ...	T Botanique (Orsay).
PULLMANN	T Chimie quantique	SCHNELL	Botanique tropicale (Orsay).	KAHANE	T Mathématiques (Orsay).
TEILLAC	T Physique nucl. et Radioactivité.	STOLKOWSKI ...	T Physiologie végétale.	SAMUEL	T Mathématiques ENS féminines
TONNELAT	T Biologie physico-chimique.	ACHER	Chimie biologique (Orsay).	KOURGANOFF ...	T Astronomie (Orsay).
VILLE	T Econométrie.	BAUDOIN	Biologie animale PCB.	THIRY	T Mécanique céleste.
WILLEMART	T Chimie (PCB).	BEAUMONT	Biologie animale SPCN.	ABELES	Physique SPCN.
DODE	T Chimie (Orsay).	BLAMONT	T Géophysique ionosphère.	AMAT	Physique PCB.
FREYMANN	T Recherches physiques.	BOURREAU	Botanique.	AUBOIN	Géologie.
GUINOCHET	T Biol. vég. SPCN (Orsay).	CURIE D.	Physique MGP.	Mme BENOIT-GUEUTAL	Physique nucléaire et radioactivité.
ROLLET	T Chimie minérale.	DURAND-DELGA...	T Géologie.	BOUGIS	Biologie marine (Villefranche-sur-mer).
Mlle JOSIEN ...	T Chimie SPCN.	FREON	T Chimie organique (Orsay).	BRUHAT	T Mathématiques MPC.
CHEVALLEY	T Géométrie algébrique et théorie des groupes.	HELLER	T Physiologie végétale.	BRUNN	T Géologie historique (Orsay).
ARNOULT	T Electronique (Orsay).	TORTRAT	T Calcul des probabilités.	CHABBAL	Physique MGP (Orsay).
CHAPELLE	T Physique (Orsay)	CAILLEUX	Géologie (SPCN).	DEHEUVELS	T Mathématique propé. (Orsay)
DELANGE	T Mathématiques I (Orsay).	MAGNAN	T Physique (SPCN)	D'ESPAGNAT ...	Physique théorique (Orsay).
DENY	T Mathématiques génér. (Orsay).	DAUDEL	T Mécanique ondulatoire appliq. à la Chimie théorique et à la Physique nucléaire.	FURON	Géologie SPCN.
GERMAIN	T Mécanique théorique des fluides.	Mlle FOURCROY,	Biologie végétale (SPCN).	Mme GANS	T Génétique.
LUCAS G.	T Géologie.	Mme CHOQUET-BRUHAT	T Mécanique analytique et Mécanique céleste	GENEVES	Biologie végétale PCB.
ALLARD	T Chimie physique.	Mlle VEIL	Physiologie générale.	GUILBERT	Physique (CUS-Orléans).
BERTHELOT	T Physique des particules fond.	LWOFF	T Microbiologie.	HUPE	Pétrographie.
BRICART	T Météorologie et Physique de l'atmosphère.	SIESTRUNCK ...	T Mécanique physique et expér.	HOLLANDE	T Biologie générale
Mme ALBE-FES-SARD	T Psychophysiologie.	LACOMBE	T Métallurgie des métaux nucl.	LIONS	T Analyse numérique.
FRIEDEL	T Physique des solides (Orsay).	BROCHARD	T Physique PCB (Orsay).	MAITTE	Chimie PCB.
M. JULIA	T Etude des molécules naturelles complexes	CABANNES	T Mécanique générale.	MEYER	Physique propédeutique.
LENDER	T Biologie animale SPCN (Orsay).	LESIEUR	T Mathématiques I (Orsay).	NICOLAS	Géologie appliq.
MAGAT	T Physico - Chimie des radio-éléments.	MAZET	T Mécanique générale (Orsay).	PANIGEL	Biologie générale
Mlle QUINTIN ..	T Electrochimie.			RAVIER	Pétrographie.
MONOD	T Chimie du métabolisme.			ROSEAU	T Mécanique théorique des fluides.
BENOIT	T Physiologie animale (Orsay).			ROUBINE	Electronique.
DE POSSEL	T Analyse numérique.			SILBER	T Chimie PCB.
				UEBERSFELD ...	T Electronique.
				YVON	T Théories physiques.

A MONSIEUR PAUL LAFFITTE

PROFESSEUR A LA SORBONNE

Hommage respectueux.

A MONSIEUR HENRI JAMES

MAITRE DE RECHERCHES AU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

En témoignage de ma profonde gratitude.

AVANT-PROPOS

Je prie Monsieur le Professeur LAFFITTE qui m'a permis d'entreprendre ce travail dans son Laboratoire et m'a toujours manifesté un intérêt bienveillant, de trouver ici l'expression de ma sincère reconnaissance.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur le Professeur AMIEL et Monsieur le Professeur AMAT qui ont bien voulu accepter d'être membres de mon jury.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur PRETTRE d'avoir bien voulu être mon parrain au Centre National de la Recherche Scientifique.

Que Monsieur H. JAMES, Maître de Recherches au C.N.R.S., qui m'a suivie tout au long de ce travail, trouve ici l'expression de mon attachement et de ma profonde reconnaissance pour les encouragements et les conseils très précieux qu'il n'a cessé de me prodiguer.

Ce travail a été effectué grâce à l'aide matérielle qui m'a été accordée par Monsieur le Directeur du Centre National de la Recherche Scientifique. Je lui en exprime ici toute ma gratitude.

Je remercie enfin mes camarades et le personnel du laboratoire pour l'aide qu'ils m'ont apportée et les marques de sympathie qu'ils m'ont toujours témoignées.

PLAN DU MÉMOIRE

	<i>Pages</i>
INTRODUCTION.	
Le phénomène des flammes à longs retards	7
L'inhibition « momentanée » : application à la mise en évidence des variations d'activité réactionnelle de la réaction oxyde de carbone-oxygène	8
But de l'étude	8
METHODE ET APPAREILLAGE	12
PREPARATION DES COMPOSES GAZEUX ET DES MELANGES COMBUSTIBLES	14
PREMIERE PARTIE. — MECANISME DE L'INHIBITION PAR LE CYANOGENE ET PAR L'ETHANE DE LA COMBUSTION EXPLOSIVE DE L'OXYDE DE CARBONE :	
Chapitre I. — Inhibition du type à flammes à longs retards aux concentrations relativement élevées en cyanogène	17
Chapitre II. — Inhibition pour les mélanges très faiblement concentrés en cyanogène. Extension du mécanisme à l'ensemble des conditions expérimentales..	30
Chapitre III. — Inhibition du type à flammes à longs retards aux concentrations relativement élevées en éthane	41
Chapitre IV. — Inhibition pour les mélanges très faiblement concentrés en éthane	51
DEUXIEME PARTIE. — ETUDE CINETIQUE DE LA REACTION OXYDE DE CARBONE-OXYGENE PAR LES PROCESSUS D'INHIBITION DE CETTE REACTION, EN PRESENCE DE TRES FAIBLES QUANTITES D'ETHANE.	
Chapitre I. — Introduction	59
Chapitre II. — Application de la théorie des réactions en chaînes aux variations d'activité réactionnelle du système oxyde de carbone-oxygène	60
Chapitre III. — Le domaine de réactions lentes au-dessus de la deuxième limite.	62
Chapitre IV. — La vitesse de la réaction oxyde de carbone-oxygène aux maximums des courbes de retards	68
Chapitre V. — Recherche du facteur d'évolution aux maximums et minimums des courbes de retards	78
Chapitre VI. — Recherche du facteur d'évolution au voisinage de la première limite.	83
Chapitre VII. — La limite de hautes pressions	90
Chapitre VIII. — Le phénomène de luminescences	94
DISCUSSION GENERALE	96
CONCLUSION	99
BIBLIOGRAPHIE	102

ÉTUDE CINÉTIQUE DE LA RÉACTION OXYDE DE CARBONE - OXYGÈNE PAR LES PHÉNOMÈNES D'INHIBITION DE CETTE RÉACTION

INTRODUCTION

Le phénomène des flammes à longs retards

Il est fréquent d'observer, lors de la combustion de diverses substances organiques dans l'air ou l'oxygène et notamment dans l'oxydation des hydrocarbures paraffiniques (1, 2, 3), un domaine de flammes d'un type particulier situé, pour un domaine de concentrations déterminé en combustible, au-dessous de la limite d'explosion normale de haute température, telle qu'elle est habituellement définie en fonction des variables pression et température.

Ces flammes sont bleues, et n'apparaissent, à l'opposé des flammes « normales », qu'après des périodes d'induction — ou retards — souvent très importantes, qui leur a fait donner le nom de « flammes à longs retards ».

Leur domaine d'existence s'apparentant beaucoup à la péninsule des mélanges à trois limites d'explosion, il a été montré, de fait, que dans la majorité des cas où le combustible initial est carboné, la péninsule d'explosion s'identifie à celle de l'oxyde de carbone et correspond à la présence notable, préflamme, d'oxyde de carbone provenant de la réaction lente d'oxydation du combustible initial.

Mais, si la combustion de l'oxyde de carbone dans les flammes à longs retards a depuis longtemps été un fait généralement admis (4, 5), la cause des retards particuliers de sa combustion vive, parfois dans des conditions énergétiques telles que la combustion devrait être immédiate, dès l'apparition de l'oxyde de carbone, n'a trouvé son interprétation que lors d'une étude effectuée au Laboratoire au cours de ces dernières années sur la combustion du cyanogène (6).

JAMES, en effet, a pu montrer, lors de l'étude cinétique de cette combustion, que le phénomène des flammes à longs retards est un phénomène secondaire d'oxydation du combustible envisagé, traduisant l'inhibition de la combustion explosive de l'oxyde de carbone accumulé pendant la réaction lente d'oxydation du cyanogène, selon l'équation réactionnelle :



Le processus d'inhibition en cause a permis en conséquence de définir ainsi ce type particulier de flammes :

« La flamme à long retard s'identifie à la combustion vive de l'oxyde de carbone, produit

intermédiaire d'oxydation du combustible initial, qui a lieu lorsque ce dernier, jouant le rôle d'inhibiteur, a été, totalement ou partiellement, consommé par réaction lente ».

L'intérêt théorique de ce phénomène a résidé essentiellement dans la mise au point, par JAMES, d'une méthode, dite des « flammes à longs retards », de *détermination des constantes cinétiques de la combustion du composé inhibiteur* (6, 7), méthode dont nous rappellerons ultérieurement le principe, au cours de ce mémoire. C'est ainsi que, tentant d'appliquer cette méthode à quelques combustibles hydrocarbonés parmi lesquels : le méthane, l'éthane, l'isobutane, le benzène et l'éthylène (7), on a pu, malgré la plus grande complexité des mécanismes d'oxydation de ces divers composés, généraliser ses conditions d'utilisation et son application en termes cinétiques, celle-ci apparaissant désormais être une méthode d'étude des réactions de combustion, susceptible de préciser certaines étapes de ces réactions particulièrement complexes.

L'inhibition « momentanée » : application à la mise en évidence des variations d'activité réactionnelle de la réaction oxyde de carbone-oxygène

A la suite de ses travaux sur le phénomène des flammes à longs retards dans la combustion du cyanogène et des hydrocarbures, JAMES a tenté l'application de la méthode qui en a été déduite, à la détermination des constantes cinétiques de la réaction de combustion d'un composé ne présentant pas lui-même le phénomène considéré : l'ammoniac (8).

L'oxyde de carbone, utilisé comme « indicateur », non présent dans les produits de combustion de l'ammoniac, a été introduit en faibles quantités dans des mélanges d'ammoniac et d'air, suffisamment concentrés en comburant pour éviter toute compétition entre les combustibles vis-à-vis de l'oxygène.

L'étude, effectuée à des températures relativement basses par rapport aux limites d'explosion de l'ammoniac, a conduit à des résultats n'apparaissant plus apparentés à ceux relatifs au phénomène des flammes à longs retards : la variation particulière des retards à l'explosion dans ces conditions a permis la *mise en évidence des variations d'activité réactionnelle de la réaction oxyde de carbone-oxygène*.

En outre, cet auteur a retrouvé un phénomène analogue en étudiant l'inhibition d'un autre système à trois limites d'explosion : la réaction hydrogène-oxygène, par la monométhylamine (9), ou le chlorure de méthyle (10) ; les flammes observées dans ce cas sont des flammes « retardées » de l'hydrogène, provoquées par la présence initiale de ce dernier dans les mélanges de monométhylamine (ou de chlorure de méthyle) et d'air.

But de l'étude

Ces deux manifestations de l'inhibition de la combustion explosive de l'oxyde de carbone, jusqu'alors mises en évidence, nous ont paru mériter une attention particulière par les possibilités qu'elles offrent d'étude cinétique du composé inhibiteur ou du composé inhibé.

Lors de l'étude sur le phénomène des flammes à longs retards dans la combustion du cyanogène, JAMES a montré *pourquoi* l'apparition, au-dessous de la limite d'explosion normale, de ce type particulier de flammes, représentant la combustion explosive de l'oxyde de carbone, est précédée de périodes d'induction notables.

La méthode d'étude cinétique qui en a été déduite s'appuie sur le fait que la consommation du cyanogène : inhibiteur de la réaction oxyde de carbone-oxygène, pendant la période d'induction, est totale ; ce point de vue qui apparaît valable lorsque l'inhibiteur employé est le cyanogène (6), ne peut être affirmé avec certitude lorsque l'inhibiteur est un composé hydrocarboné.

En effet, si le phénomène des flammes à longs retards représente une inhibition simple dans le cas du cyanogène, il convient de remarquer que ce phénomène, généralement observé dans la combustion des hydrocarbures, doit faire intervenir, dans ces conditions, la participation de produits de combustion hydrogénés fortement promoteurs de la combustion de l'oxyde de carbone. On sait en effet l'influence marquée de l'hydrogène, de la vapeur d'eau et des composés hydrogénés en général sur la réaction oxyde de carbone-oxygène (un bref historique de la question est exposé à la fin de ce chapitre).

Le problème de la consommation de l'inhibiteur pendant la période d'induction dans le cas des flammes à longs retards de la combustion des hydrocarbures, est donc à considérer.

Les réactions jusqu'alors invoquées pour expliquer l'inhibition en cause, font intervenir en théorie la destruction des centres actifs de la réaction oxyde de carbone-oxygène par l'inhibiteur ou l'un des produits de sa combustion. Cette conception sommaire de la cinétique de l'inhibition n'a pas encore trouvé de vérification pratique.

Nous nous sommes donc proposés en premier lieu, dans ce travail, de montrer *comment* se produit cette inhibition et d'interpréter le mécanisme déterminant le phénomène de la flamme à long retard ; nous pensons en effet avoir la possibilité d'atteindre le processus intime de l'inhibition par la mise en évidence des facteurs qui la déterminent et des processus radicalaires qui l'accompagnent.

Les composés inhibiteurs

Nous avons envisagé dans cette étude le mécanisme de l'inhibition de la combustion de l'oxyde de carbone par deux combustibles simples :

1° Reprenant les conditions de travail de JAMES, nous avons tout d'abord examiné le cas de l'inhibition causée par le *cyanogène*, le choix de cet inhibiteur de la combustion explosive de l'oxyde de carbone se justifiant, en dehors des connaissances de sa réaction dans l'étude précitée (6), par la simplicité de constitution de la molécule du cyanogène qui ne renferme pas d'hydrogène, la présence de ce dernier élément entraînant l'apparition de produits de combustion hydrogénés, dont l'influence promotrice sur la combustion de l'oxyde de carbone vient d'être envisagée.

N'ayant à tenir compte d'aucun effet promoteur de cet ordre dans le cas du cyanogène, nous nous trouvons, dans ces conditions, en présence d'un exemple d'inhibition relativement aisé à étudier.

2° En second lieu, dans le but d'étendre nos recherches à l'étude du mécanisme de la combustion explosive de l'oxyde de carbone par des composés hydrocarbonés, nous avons étudié le phénomène d'inhibition présenté par l'*éthane*, combustible qui possède des limites d'explosion bien déterminées dans nos conditions expérimentales.

Le méthane, de constitution moléculaire plus simple que l'éthane, n'a cependant pas été retenu en raison de la grande difficulté de détermination de ses limites d'explosion dans les conditions d'existence du phénomène des flammes à longs retards ; il est en effet pratiquement impossible de mettre en évidence, au voisinage de ces limites, une discontinuité appréciable entre les périodes d'induction précédant l'apparition, d'une part des flammes normales, d'autre part des flammes à longs retards (7).

La combustion de l'éthane présente, comme de nombreux hydrocarbures, le phénomène de flammes à longs retards (7) ; mais, ainsi que tous les composés hydrocarbonés, il possède un mécanisme d'oxydation complexe, faisant apparaître des composés intermédiaires parfois nombreux, de stabilité variable, dont la réactivité respective vis-à-vis des composants du mélange réactionnel est susceptible d'amplifier la difficulté de l'étude.

L'étude de l'inhibition de la combustion explosive de l'oxyde de carbone par l'éthane a été ainsi destinée dans une première partie, à mettre en évidence l'influence éventuelle des composés promoteurs formés intermédiairement pendant la combustion lente de l'inhibiteur sur le processus d'inhibition et plus particulièrement sur le phénomène des flammes à longs retards.

Dans une deuxième partie, nous verrons comment les résultats expérimentaux auxquels nous avons été conduits, dans certaines conditions de concentrations en inhibiteur, nous ont permis d'effectuer une étude cinétique de la réaction inhibée elle-même.

La réaction oxyde de carbone-oxygène

La cinétique de la réaction oxyde de carbone-oxygène, relativement complexe, a fait l'objet d'un grand nombre de travaux :

L'existence de la première limite a été observée par SAGULIN (11) et GARNER et GOMM (12) ; la seconde a été découverte par SAGULIN, KOPP, KOWALSKI, SEMENOV (13).

En 1931, COSSLETT et GARNER (14) étudient l'oxydation, en milieu « anhydre », de l'oxyde de carbone sur la silice ; ils envisagent l'influence de la paroi et des gaz inertes sur le mécanisme de la réaction. Celui-ci fait intervenir, selon leur conception, des chaînes « matérielles » et des chaînes « énergétiques ».

En 1932, HINSHELWOOD et ses collaborateurs (15, 16) envisagent, par la méthode statique, une étude assez complète de cette combustion, plus particulièrement en ce qui concerne l'oxydation à basses pressions. Ils proposent également un mécanisme comportant des chaînes « matérielles » et des chaînes « énergétiques ».

En 1949, GRIFFING et LAIDLER (17) proposent un mécanisme de l'oxydation « sèche », qu'ils comparent à celui établi par LEWIS et VON ELBE (18) ; ces derniers auteurs s'attachent principalement à montrer l'existence d'une compétition entre les deux mécanismes différents de rupture de chaînes à la première et la deuxième limite.

En 1952, GORDON (19) s'intéresse à la réaction explosive de l'oxyde de carbone avec l'oxygène à la deuxième limite, dans des récipients de quartz.

La réaction de combustion de l'oxyde de carbone est très sensible à l'influence de l'humidité : cette influence a été, pour la première fois, mise en évidence par DIXON entre 1877 et 1880 ; plus tard, BAKER, puis TRAUBE, MENDELEEV et ARMSTRONG ont effectué des travaux analogues, qui ont été décrits par BONE (20) en 1931.

Parmi les recherches — très nombreuses — traitant exclusivement de l'influence de la vapeur d'eau sur le mécanisme d'oxydation de l'oxyde de carbone, on peut citer celles de :

— PRETTRE et LAFFITTE (21),

— TOPLEY (22),

— HOARE et WALSH (23, 24), qui s'attachent principalement à établir une distinction entre l'influence de la vapeur d'eau sur les limites d'incandescence et les limites d'explosion ;

— KONDRATJEW et KONDRATJEW (25), dont l'investigation se rattache principalement à la variation, dans ces conditions, de l'intensité de la radiation visible de la flamme ;

— FENIMORE et JONES (26) qui, ayant calculé la vitesse d'oxydation de l'oxyde de carbone en présence d'humidité, trouvent que celle-ci est proportionnelle à la concentration de la vapeur d'eau ;

— et, plus récemment, SEERY et PALMER (27), qui estiment qu'en l'absence de vapeur d'eau, la vitesse d'oxydation de l'oxyde de carbone serait à peu près nulle.

D'autres auteurs ont étudié l'influence promotrice de l'hydrogène ; parmi eux :

— GARNER et ses collaborateurs (28, 29) et WALLS (30) ont travaillé sur les radiations émises par la flamme de l'oxyde de carbone en présence d'hydrogène ;

— CVETKOVA, VOEVODSKII et CHIRKOV (31) ont effectué une étude cinétique de la réaction lente en présence d'hydrogène entre 450° et 630° et pour des pressions comprises entre 150 et 300 mm de mercure ;

— SLOOTMAEKERS et VAN TIGGELEN (32) ont proposé un mécanisme de combustion « humide » de l'oxyde de carbone.

On peut citer également les travaux de BUCKLER et NORRISH (33), ENIKOLOPYAN et NALBANDYAN (34) et WARREN (35).

SCHOLTE et VAAGS (36) ont envisagé, parallèlement à l'influence de faibles quantités d'hydrogène, celle de composés hydrogénés sur la vitesse de combustion des flammes de l'oxyde de carbone dans l'air.

Ce bref aperçu des travaux effectués sur l'influence des composés hydrogénés en général sur le mécanisme de combustion de l'oxyde de carbone rend compte des difficultés notables que l'on observe lors de l'étude de cette réaction et qui ont généralement rendu très imprécises les conclusions relatives à la cinétique qui la régit.

Nous pensons, grâce à la méthode que nous avons utilisée et à l'appui des résultats qu'elle nous a permis d'obtenir, être en mesure d'apporter une contribution notable à la connaissance de son mécanisme.

MÉTHODE ET APPAREILLAGE

Nos expériences ont été réalisées selon la méthode statique, déduite de la méthode dite du « pyromètre » de MALLARD et LE CHATELIER.

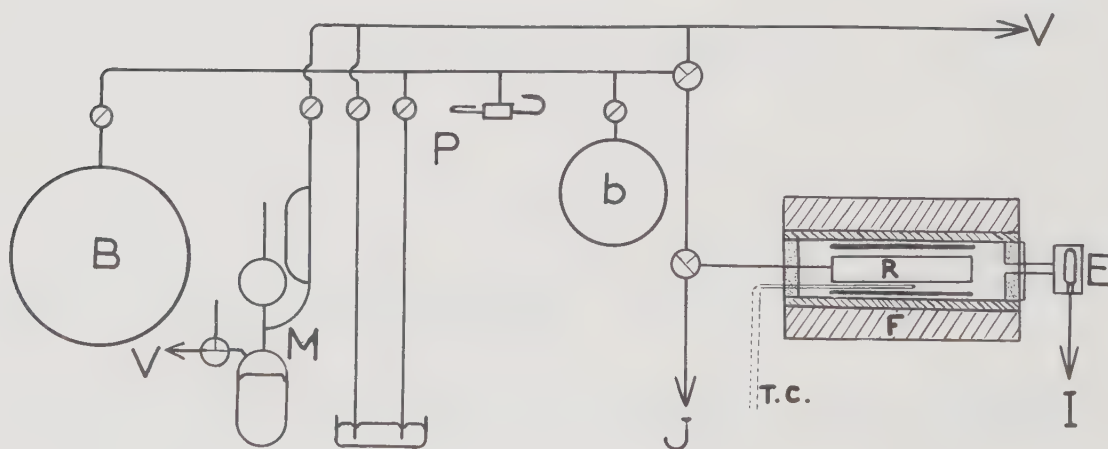
Cette méthode se caractérise essentiellement par le fait qu'elle permet de fixer les divers paramètres de la réaction à étudier, à savoir : la température, la pression d'introduction des mélanges gazeux explosifs et leur concentration.

Elle consiste à introduire brusquement le mélange combustible dans une enceinte réactionnelle (le « pyromètre optique » de la méthode originale), préalablement vidée et portée à des températures repérées.

L'appareil utilisé a été construit sur le même modèle que celui décrit par JAMES dans sa thèse, et nous n'avons pas apporté de modifications importantes à sa conception.

Les différentes parties de cet appareil apparaissent schématisées sur la figure 1 ; il comporte essentiellement :

— un réacteur cylindrique (R) de silice transparent de 30 mm de diamètre et de 125 mm de longueur, placé à l'intérieur d'un four (F) dont la température est mesurée par l'intermédiaire d'un couple Pt- Pt Rhodié 10 % étalonné (TC) ; elle est uniforme à $\pm 3^\circ$ près sur toute la longueur du réacteur.



Un régulateur électronique de température « Sensilab » permet, dans certaines conditions, d'obtenir une stabilisation très rapide du four à la température désirée.

Le four comporte une extrémité fermée par une glace du côté réservé à l'observation.

— des *ballons de stockage* des mélanges gazeux, permanent (B) et momentané (préalable à l'introduction des mélanges dans le réacteur) (b).

— des *instruments de mesure* :

— du *vide* : jauge de Mac Leod (M) ;

— de la *pression* (P) :

- *manomètre à mercure*, destiné à mesurer des pressions approximativement comprises entre 5 mm de mercure et 780 mm de mercure,

- *vacuscope* : cet appareil est une jauge de Mac Leod simplifiée, dont le capillaire est gradué directement de 5 mm Hg à 0,01 mm Hg ;

— l'*installation du vide* (V) comportant :

- deux pompes à palettes,

- une trompe à diffusion de mercure.

L'utilisation de cet appareillage est complétée par :

A) Un *système de mesure manographique à mutuelle induction variable* (J), permettant de suivre les variations de pression du mélange gazeux en réaction ; il est constitué par les éléments suivants :

— des *capteurs* : capsules manométriques BEAUDOIN (A.C.B.) ;

— un *générateur électronique* qui assure l'alimentation ; fonctionnant à partir du secteur 50 Hz, il fournit une tension de 22,5 v à la fréquence de 1000 Hz ;

— un *élément démodulateur* : les tensions secondaires sont redressées et mises en opposition ;

— la tension continue ainsi élaborée est appliquée au *récepteur* par l'intermédiaire d'amplificateurs : ce récepteur est un *potentiomètre électronique enregistreur LEEDS et NORTHRUP*.

B) Un *système détecteur de variations d'intensité lumineuse* (I), destiné à mettre en évidence les variations de lumière, se produisant au cours de la réaction chimique à l'intérieur du réacteur, dans le cas de réactions trop faibles pour qu'il soit encore possible d'observer visuellement un phénomène lumineux.

Il comporte :

— un *tube photomultiplicateur d'électrons 1 P 21 (R C A) (E)* adapté au four d'étude du côté réservé à l'observation. Ce phototube est placé à l'intérieur d'une chambre noire qui l'isole entièrement de la lumière ambiante. La sortie du pyromètre et la canalisation adjacente sont par ailleurs, dans ces conditions, hermétiquement enrobées par du papier d'aluminium, de manière à prévenir toute infiltration de lumière à l'intérieur du four ;

— une *alimentation stabilisée très haute tension A L S 349 (C R C)*, qui peut fournir, à partir de la tension du secteur (220 v), des tensions allant jusqu'à 5000 v ;

— un *potentiomètre électronique enregistreur Varian* ;

— un *système obturateur-diaphragme* permettant d'isoler optiquement à volonté le phototube du laboratoire du four.

PRÉPARATION DES COMPOSÉS GAZEUX ET DES MÉLANGES COMBUSTIBLES

Préparation des composés gazeux

1° *L'oxyde de carbone*

L'oxyde de carbone est préparé par réaction entre l'acide formique et l'acide sulfurique concentré.

L'appareillage réservé à cette préparation est simple :

L'acide formique est placé dans un récipient sphérique en verre pyrex ; ce récipient est clos à sa partie supérieure par un bouchon rôdé et comporte successivement dans sa partie inférieure un robinet et un rodage cône, ce dernier permettant d'adapter le système ainsi décrit à un deuxième récipient sphérique contenant l'acide sulfurique concentré.

Après avoir effectué un vide très progressif dans les canalisations, l'acide formique est alors introduit rapidement et par très faibles quantités dans l'acide sulfurique, par le jeu du robinet intermédiaire.

Il se produit au sein de l'acide sulfurique un dégagement gazeux intermittent, contrôlé en permanence par un compte-bulles à acide sulfurique et par un manomètre à contact : ce gaz est de l'oxyde de carbone. Il est susceptible de renfermer quelques impuretés qui sont éliminées successivement au moyen :

- d'un piège à condensation refroidi par de la carboglace ;
- d'un piège à condensation refroidi par de l'azote liquide ;
- de colonnes de chaux sodée, destinées à l'absorption de l'anhydride carbonique ;
- de colonnes desséchantes de perchlorate de magnésium (déhydrite) et d'anhydride phosphorique.

L'oxyde de carbone ainsi obtenu pratiquement pur est ensuite conservé dans deux ballons de dix litres en présence d'anhydride phosphorique. Cet appareillage est relié par un jeu de robinets et de conduits de verre à l'appareil d'étude précédemment décrit.

2° *Le cyanogène*

Le cyanogène est obtenu pratiquement pur par pyrogénéation sous vide et vers 600°C du cyanure mercurique soigneusement séché. Le gaz subit un traitement de séchage analogue à celui de l'oxyde de carbone.

Nous ne rappellerons pas le principe de l'appareillage destiné à cette préparation, celui-ci ayant été décrit en détail par JAMES dans sa thèse (6).

Notons seulement que le cyanogène est prélevé à partir de cet appareil dans une réserve en pyrex transportable et permettant, par un système de rôdages adaptés, de l'introduire à volonté dans notre appareil d'étude.

3° *L'éthane*

L'éthane est de provenance Philipps, qualité Research Grade (99,9 %).

4° Le comburant

Le comburant est l'air atmosphérique purifié et sec.

Le circuit de purification comporte :

— une colonne d'oxyde de cuivre, chauffée à 350°C, destinée à l'oxydation des produits hydrogénés ;

— une série de colonnes d'absorption de l'anhydride carbonique : chaux sodée, et de colonnes desséchantes : perchlorate de magnésium et anhydride phosphorique.

Préparation des mélanges combustibles

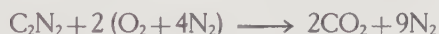
Les mélanges gazeux sont préparés au sein des réserves de 10 litres : ballons de stockage permanent signalés au cours de la description de l'appareillage. Le mode de préparation obéit raisonnablement à la loi de Boyle-Mariotte, pour les gaz utilisés, dans des conditions de température et volume constants.

Stoechiométrie des mélanges

1° La réaction *cyanogène-oxygène* a pour équation stoechiométrique (combustion totale du cyanogène en anhydride carbonique) :



Dans le cas où le comburant est l'air atmosphérique, la réaction stoechiométrique devient :



On dira donc qu'un mélange cyanogène-air est stoechiométrique quand il sera constitué d'un volume de cyanogène et de dix volumes d'air. De même, un mélange sera x stoechiométrique quand il sera constitué de x volumes de cyanogène et de dix volumes d'air.

2° De manière analogue, la réaction *éthane-air* ayant pour équation stoechiométrique de combustion totale :



on dira qu'un mélange d'éthane et d'air est stoechiométrique quand il sera constitué d'un volume d'éthane et de dix-sept et demi volumes d'air.

3° La réaction *oxyde de carbone-air* a pour équation stoechiométrique :



Un mélange d'oxyde de carbone et d'air sera donc stoechiométrique quand il comportera deux volumes d'oxyde de carbone et cinq volumes d'air.

Convention d'écriture

L'étude a porté successivement sur des mélanges :

- cyanogène-air,
- cyanogène-oxyde de carbone-air,
- éthane-air,
- éthane-oxyde de carbone-air,
- oxyde de carbone-air.

Nous venons de voir que la définition des mélanges gazeux cyanogène-air, éthane-air et oxyde de carbone-air ne présente pas de difficultés.

En ce qui concerne les mélanges cyanogène-oxyde de carbone-air et éthane-oxyde de carbone-air, nous avons adopté la convention suivante pour les définir :

Un mélange sera dit a/b, tel que $a+b=100\%$, quand il sera constitué de a % d'un mélange cyanogène-air ou éthane-air et de b % d'un mélange oxyde de carbone-air (la stoechiométrie des mélanges en présence étant à priori fixée).

En outre, pour définir les mélanges quaternaires (inhibiteur, oxyde de carbone, air) ainsi constitués, on utilisera parfois de préférence la valeur du rapport de la concentration en oxyde de carbone à la concentration en inhibiteur, ce mode d'écriture apparaissant plus représentatif dans la majorité des cas.

Nous envisagerons au fur et à mesure de ce travail la description des différents mélanges que nous avons utilisés.

PREMIÈRE PARTIE

MÉCANISME DE L'INHIBITION PAR LE CYANOGENÈ ET PAR L'ÉTHANE DE LA COMBUSTION EXPLOSIVE DE L'OXYDE DE CARBONE

CHAPITRE PREMIER

INHIBITION DU TYPE A FLAMMES A LONGS RETARDS AUX CONCENTRATIONS RELATIVEMENT ÉLEVÉES EN CYANOGENÈ

Introduction

1. Principe de l'étude

L'apparition de la flamme à long retard dans les mélanges de cyanogène et d'air correspond à la disparition totale du cyanogène du mélange gazeux en réaction (6, 7).

Ces mélanges ne comportant pas d'oxyde de carbone au début de la réaction, il nous a paru intéressant d'observer dans quelle mesure la présence initiale du combustible subissant l'inhibition pouvait modifier le mécanisme réactionnel déterminant le phénomène de la flamme à long retard.

2. Mélanges étudiés

Nous avons étudié sept mélanges gazeux :

- un mélange de référence : cyanogène-air stoechiométrique ;
- six mélanges cyanogène-oxyde de carbone-air :
 - un mélange cyanogène-air stoechiométrique additionné d'oxyde de carbone dans une proportion telle que le rapport R de la concentration en oxyde de carbone à la concentration en cyanogène soit égal à 1,
 - une série de cinq mélanges cyanogène-oxyde de carbone-air, préparés à partir de proportions variables d'un mélange cyanogène-air stoechiométrique et d'un mélange oxyde de carbone-air demi-stoechiométrique.

Nous avons ainsi fait varier le rapport de la concentration en oxyde de carbone à la concentration en cyanogène de 0,67 à 6, les différentes valeurs de ce rapport correspondant aux concentrations suivantes en cyanogène dans le mélange total :

R	0,67	2	3,4	4,8	6
(C ₂ N ₂)	6,65 %	4,35 %	3,19 %	2,50 %	2,108 %

3. Protocole expérimental

Le protocole expérimental est le suivant :

A des températures repérées, nous avons suivi les variations du retard à l'apparition de la flamme à long retard en fonction de la pression du mélange entrant en réaction.

Afin d'établir avec le maximum de précision les comparaisons avec le mélange de référence ne comportant pas d'oxyde de carbone, nous avons conservé les différentes températures d'expérience aussi constantes que possible pour chaque série d'essais.

Influence de l'addition de quantités d'oxyde de carbone peu élevées sur l'importance de l'inhibition par le cyanogène de la combustion explosive de l'oxyde de carbone

1. Détermination des constantes cinétiques de la réaction cyanogène-oxygène

Les valeurs des constantes de la réaction cyanogène-oxygène étant sensibles à la nature des parois de l'enceinte réactionnelle, il a été nécessaire d'effectuer une étude préalable destinée à les déterminer dans le cas particulier du réacteur utilisé.

Nous avons été conduits initialement à reproduire plusieurs fois les mêmes expériences, en vue d'obtenir une bonne stabilisation de l'état de paroi de notre réacteur afin de travailler dans des conditions de non-évolution de la surface.

La détermination des constantes de la réaction s'est effectuée par la méthode des flammes à longs retards évoquée au cours de notre introduction (6).

Nous ne rappellerons pas en détail cette méthode ; néanmoins, nous indiquerons la marche générale du calcul.

Assimilant, dans le cas particulier des flammes à longs retards, le retard à l'explosion au temps nécessaire à la consommation totale du cyanogène, nous obtenons la relation :

$$\tau = \frac{(C_2N_2)}{W} \quad (I-1)$$

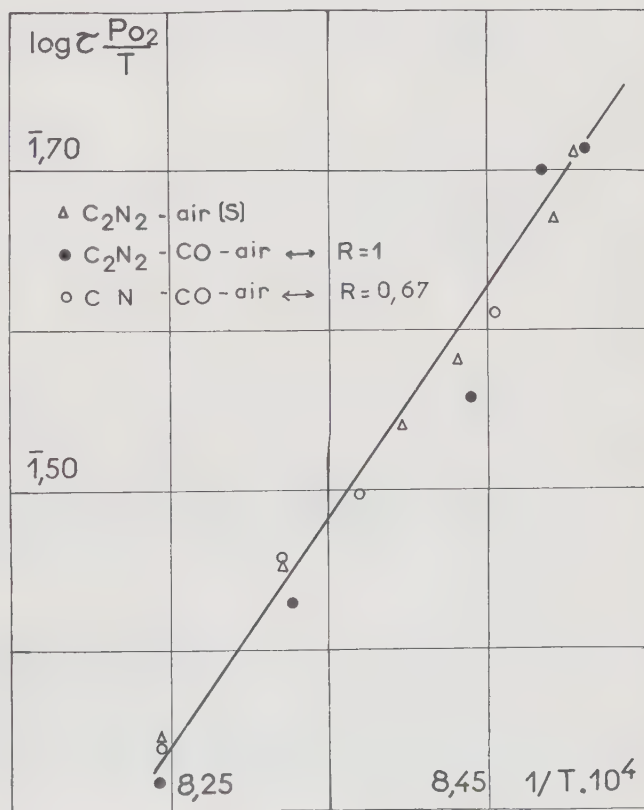
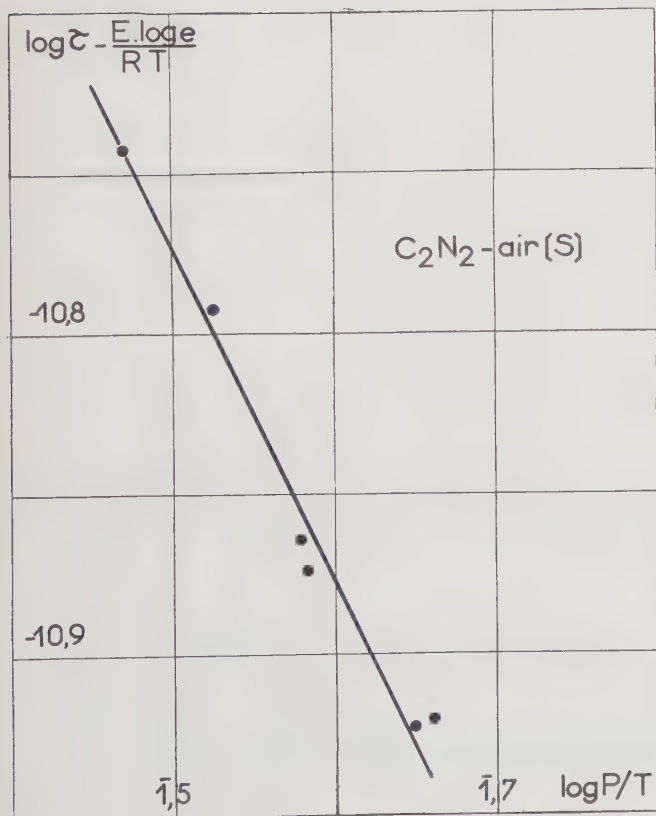
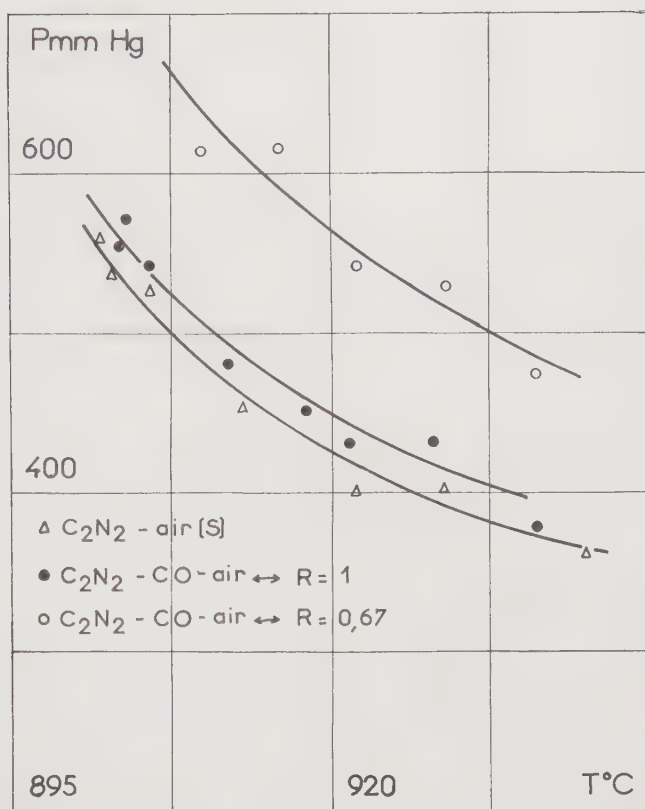
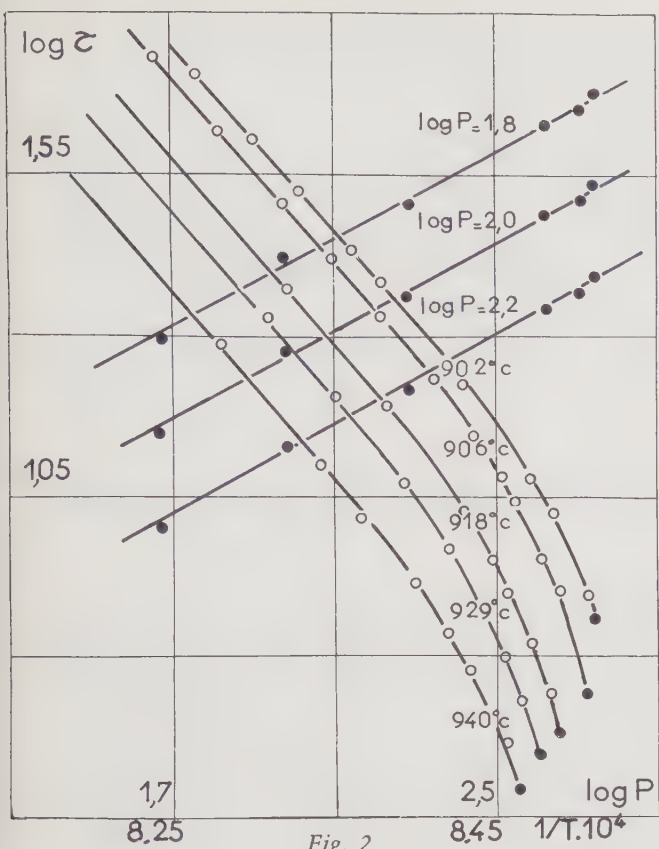
dans laquelle :

τ représente le retard de la flamme à long retard,
(C_2N_2), la quantité de cyanogène mise en jeu initialement,
 W , la vitesse de la réaction de la forme :

$$W = k \cdot P^n \cdot e^{-E/RT} \quad (I-2)$$

Dans cette expression :

k est la constante d'action de la réaction, constante dépendant du mélange étudié et du récipient de réaction,
 P , la pression du mélange réactionnel,
 n , l'ordre global de la réaction,
 E , l'énergie d'activation globale de la réaction,
 R , la constante des gaz parfaits,
 T , la température absolue de l'enceinte réactionnelle.



Introduisant la relation (I-2) dans la relation (I-1), il vient par suite :

$$\tau = \frac{1}{k \cdot P^{n'} \cdot \exp. (-E/RT)} \quad (I-3)$$

si l'on fait abstraction des termes de concentrations, n' représentant l'ordre apparent de la réaction, égal à l'ordre global minoré d'une unité, soit :

$$n' = n - 1 \quad (I-4)$$

La variation des retards est étudiée (fig. 2) :

— à température constante, en fonction de la pression du mélange gazeux envisagé. Selon la représentation logarithmique, les courbes :

$$\log \tau = f(\log P)$$

sont, pour le mélange cyanogène-air (S), des droites qui nous fournissent par leur pente une valeur de l'ordre apparent de la réaction :

$$n' = 0,75$$

— à pression constante, selon la représentation logarithmique, en fonction de l'inverse de la température absolue. Les courbes :

$$\log \tau = f(1/T)$$

sont des droites de pente : $E \cdot \log e / R$, qui nous conduisent à une valeur de l'énergie d'activation apparente voisine de 63 Kcal/mole $\pm$ 3 Kcal/mole.

On en déduit une valeur moyenne du terme constant :

$$k = 1,9 \cdot 10^{13} \text{ l. mole}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$$

Ces valeurs sont relatives au domaine d'existence du phénomène des flammes à longs retards, pour des retards de grandeur variable.

La détermination de l'énergie d'activation et de l'ordre vrais s'opère au voisinage immédiat de la limite d'explosion, lieu des conditions expérimentales où la vitesse moyenne se rapproche le plus de la vitesse initiale (retards minimaux à l'inflammation dans le domaine des flammes à longs retards) (6).

Travaillant entre 900° et 940°C, nous avons pu atteindre les limites d'explosion du cyanogène séparant le domaine des flammes normales de celui des flammes à longs retards (fig. 3).

L'utilisation de la relation (I-3), en considérant les points du domaine à longs retards situés immédiatement au-dessous de la limite d'explosion, nous a conduits (fig. 4) à la vérification de l'ordre de la réaction cyanogène-oxygène, ordre 2 global et ordres 1 partiels relatifs au cyanogène et à l'oxygène.

Connaissant ces facteurs, l'énergie d'activation vraie s'obtient à partir de la relation :

$$\tau = \frac{1}{k \cdot (P_{O_2}/T)^1 \exp. (-E/RT)} \quad (1-5)$$

déduite de la relation (1-3).

La variation du logarithme de la quantité $(\tau P_{O_2}/T)$ en fonction de l'inverse de la température absolue :

$$\log \tau (P_{O_2}/T) = f(1/T) \quad (\text{fig. 5})$$

est une droite de pente : E vraie. $\log e/R$. L'énergie d'activation déterminée ainsi a été trouvée égale à :

$$E = 66 \text{ Kcal/mole} \pm 3 \text{ Kcal/mole}$$

On en déduit immédiatement le facteur constant :

$$k = 2,7 \cdot 10^{14} \cdot l \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$$

Notons ici que la valeur de l'énergie d'activation que nous avons déterminée est plus faible que celle obtenue antérieurement par JAMES :

$$72 \text{ Kcal/mole}$$

Cet affaiblissement est à rapprocher de l'observation d'un abaissement notable des limites d'explosion dans les conditions expérimentales présentes : résultats en accord avec la théorie avancée (6) en ce qui concerne la cinétique de combustion du cyanogène.

Dans la suite de notre étude sur l'inhibition de la combustion explosive de l'oxyde de carbone par le cyanogène, nous avons été amenés à considérer d'une part les constantes moyennes, d'autres part les constantes vraies, leurs utilisations correspondant à deux études distinctes :

- l'étude du processus prépondérant long retard, à la limite d'explosion (constantes vraies) ;
- la mise en évidence de la perturbation possible du mécanisme fondamental due à la réaction inhibée, effectuée dans le domaine des flammes à longs retards (constantes moyennes).

C'est surtout sur ce deuxième point que portera la majeure partie de nos recherches, en ce qui concerne la mise en évidence du mécanisme de l'inhibition, selon le processus à flammes à longs retards, de la combustion explosive de l'oxyde de carbone par le cyanogène.

2. Mélanges renfermant initialement de l'oxyde de carbone

Nous avons utilisé les six mélanges cyanogène-oxyde de carbone-air dont nous avons précédemment indiqué le mode de préparation.

Les deux mélanges correspondant aux rapports $R=0,67$ et $R=1$ présentant des limites d'explosion normales accessibles dans nos conditions expérimentales (fig. 4), nous avons déterminé, pour chacun d'eux, les constantes cinétiques vraies aux limites.

Ces constantes sont les suivantes :

— pour le mélange le moins concentré en oxyde de carbone, $[(CO)=4,475 \text{ \%}]$, c'est-à-dire correspondant au rapport :

$$(CO)/(C_2N_2)=0,67$$

$$n=2, \quad E=66 \text{ Kcal/mole} \pm 3 \text{ Kcal/mole.} \quad k=2,7 \cdot 10^{14} \cdot l \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$$

— pour le mélange correspondant au rapport :

$$(\text{CO})/(\text{C}_2\text{N}_2) = 1 \quad [(\text{CO}) = 8,33 \, \%]$$

$$n=2, \quad E=66 \text{ Kcal/mole} \pm 3 \text{ Kcal/mole}, \quad k=2,8 \cdot 10^{14} \text{ l} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$$

Ces valeurs sont identiques aux valeurs précédemment déterminées dans le cas du mélange ne renfermant pas initialement d'oxyde de carbone.

Considérant alors l'ensemble des mélanges, nous avons effectué un travail de comparaison destiné à mettre en évidence l'influence, sur le mécanisme des flammes à longs retards, de la réaction subissant l'inhibition.

Les pentes des droites représentatives des variations logarithmiques du retard en fonction

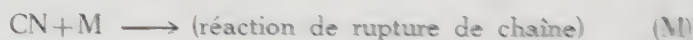
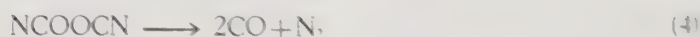
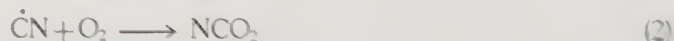
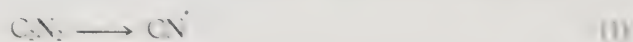
- 1) du logarithme de la pression,
- 2) de l'inverse de la température absolue,

restent pratiquement inchangées, pour chaque mélange.

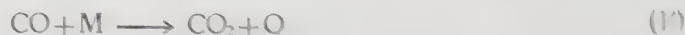
De ces constatations, il ressort que, pour des pressions d'oxygène égales (observation relative à la formulation du retard à l'apparition de la flamme à long retard), les retards devraient être constants pour tous les mélanges étudiés, à température constante ; en réalité, on observe que le retard diminue progressivement lorsque la concentration en oxyde de carbone des mélanges augmente (fig. 6). Cette diminution du retard peut être interprétée selon l'hypothèse suivante

Le retard correspondant toujours au temps de consommation totale de l'inhibiteur, sa diminution est due à une consommation plus rapide du cyanogène, du fait de l'action simultanée de celui-ci sur les molécules d'oxygène (réaction « normale » de combustion) et sur les atomes d'oxygène produits par la réaction de combustion inhibée de l'oxyde de carbone présent initialement dans le mélange : cette deuxième interaction représentant le processus même de l'inhibition en phase homogène de la combustion explosive de l'oxyde de carbone.

Nous avons tenté d'explicitier et de vérifier cette hypothèse : partant du schéma réactionnel relatif à la combustion du cyanogène en l'absence d'oxyde de carbone (37) :



et tenant compte de l'étape d'initiation de chaînes de la réaction oxyde de carbone-oxygène (16, 38, 39) :



dont le mécanisme fait principalement intervenir l'oxygène atomique (40, 41).

Nous avons, pour les mélanges contenant initialement de l'oxyde de carbone, rapproché ces deux schémas que nous pouvons relier par la réaction :



de capture des centres actifs O par les molécules de cyanogène (réaction d'inhibition de la réaction oxyde de carbone-oxygène).

Nous n'avons pas tenu compte, dans le schéma du mécanisme d'oxydation de l'oxyde de carbone, des réactions suivantes :



couramment admises, qui constituent l'étape de ramification du mécanisme en chaîne.

Nous avons pensé que ce point de vue se justifiait par les conditions mêmes d'une inhibition considérable vis-à-vis de la réaction explosive de combustion de l'oxyde de carbone. Tout se passe comme si l'action inhibitrice du cyanogène portait sur l'étape réactionnelle conditionnant la réaction (2') génératrice par la réaction (3') de la ramification : c'est-à-dire sur la réaction d'initiation que nous avons considérée.

Ce point de vue, qui entraîne une simplification notable du développement cinétique apparaît confirmé par la suite de l'étude.

L'application de la méthode de l'état stationnaire aux deux mécanismes, nous a conduits à déterminer les vitesses correspondantes de disparition du cyanogène :

1° En l'absence d'oxyde de carbone

La vitesse de consommation du cyanogène s'exprime de la manière suivante :

$$\begin{aligned} W &= -\frac{d(\text{C}_2\text{N}_2)}{dt} = -k_1(\text{C}_2\text{N}_2) - k_3(\text{NCO}_2)(\text{C}_2\text{N}_2) + k_M(\text{CN}) \\ &= -k_1(\text{C}_2\text{N}_2) - k_2(\text{CN})(\text{O}_2) + k_M(\text{CN}) \end{aligned} \quad (I-6)$$

Le calcul de la concentration stationnaire en radicaux cyanogène pendant la réaction :

$$(\text{CN}) = \frac{k_1}{k_M}(\text{C}_2\text{N}_2) \quad (I-7)$$

conduit à la relation suivante pour la vitesse W :

$$W = \frac{k_1 k_2}{k_M}(\text{C}_2\text{N}_2)(\text{O}_2) \quad (I-8)$$

où l'on retrouve l'expression de la vitesse de la réaction bimoléculaire d'ordre 2 entre le cyanogène et l'oxygène.

2° En présence d'oxyde de carbone :

La vitesse W s'exprime dans ces conditions :

$$W = -\frac{d(C_2N_2)}{dt} = -k_1(C_2N_2) - k_3(NCO_2)(C_2N_2) + k_M(CN) - k_5(C_2N_2)(O) \quad (I-9)$$

Le calcul de la concentration stationnaire en oxygène atomique :

$$(O) = \frac{k_1}{k_5} \frac{(CO)(O_2)}{(C_2N_2)} \quad (I-10)$$

et en radicaux cyanogène :

$$(CN) = \frac{k_1(C_2N_2) + k_1(CO)(O_2)}{k_M} \quad (I-11)$$

permet de développer l'expression de la vitesse W en fonction des pressions partielles des réactifs initiaux de la manière suivante :

$$W = \frac{k_1 k_2}{k_M} (C_2N_2)(O_2) + \frac{k_2 k_1}{k_M} (CO)(O_2)^2 \quad (I-12)$$

La théorie du mécanisme de la flamme à long retard suivant laquelle tout le cyanogène a disparu à la fin de la réaction lente, nous permet d'écrire :

$$\tau = \frac{(C_2N_2)}{W} \quad (I-1)$$

d'où la relation suivante pour le retard à l'apparition de la flamme à long retard en l'absence d'oxyde de carbone :

$$\tau = \frac{1}{\frac{k_1 k_2}{k_M} \cdot (O_2)} \quad (I-13)$$

et en présence d'oxyde de carbone :

$$\tau' = \frac{1}{\frac{k_1 k_2}{k_M} (O_2) + \frac{k_1 k_2}{k_M} \frac{(CO)(O_2)^2}{(C_2N_2)}} \quad (I-14)$$

Par suite, on en déduit l'expression de comparaison suivante, pour des pressions d'oxygène égales, entre deux valeurs de retards observées en l'absence et en présence d'oxyde de carbone :

$$1/\tau' - 1/\tau = \Delta(1/\tau) = \frac{k_2 k_1}{k_M} \frac{(CO)(O_2)^2}{(C_2N_2)} \quad (I-15)$$

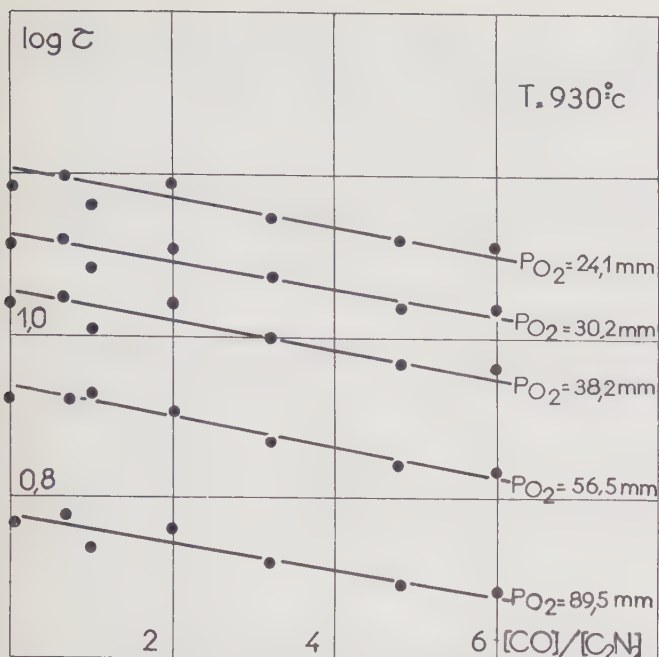


Fig. 6

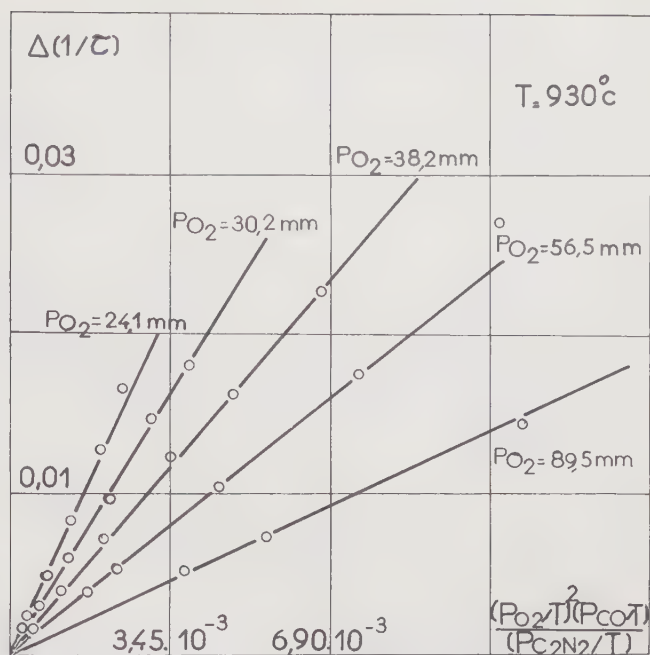


Fig. 7

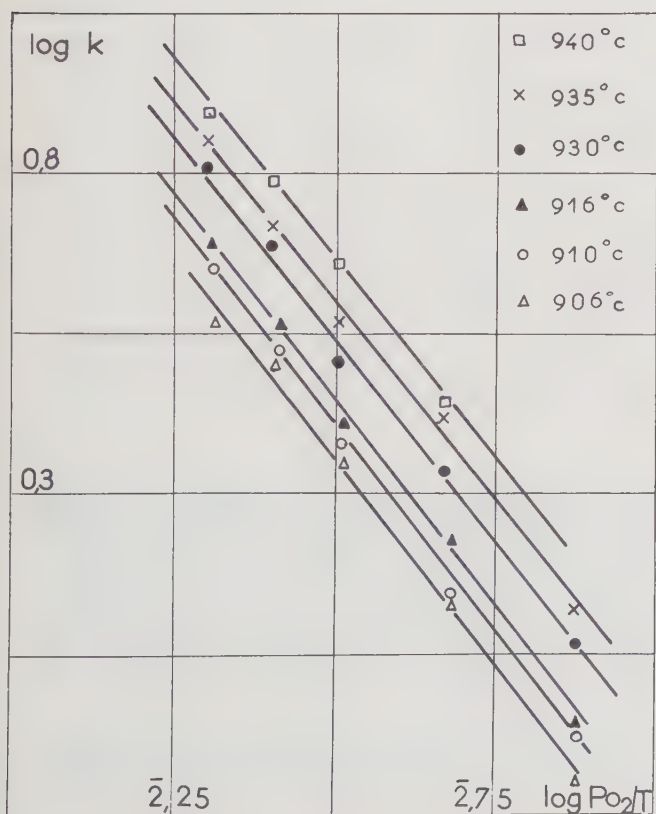


Fig. 8

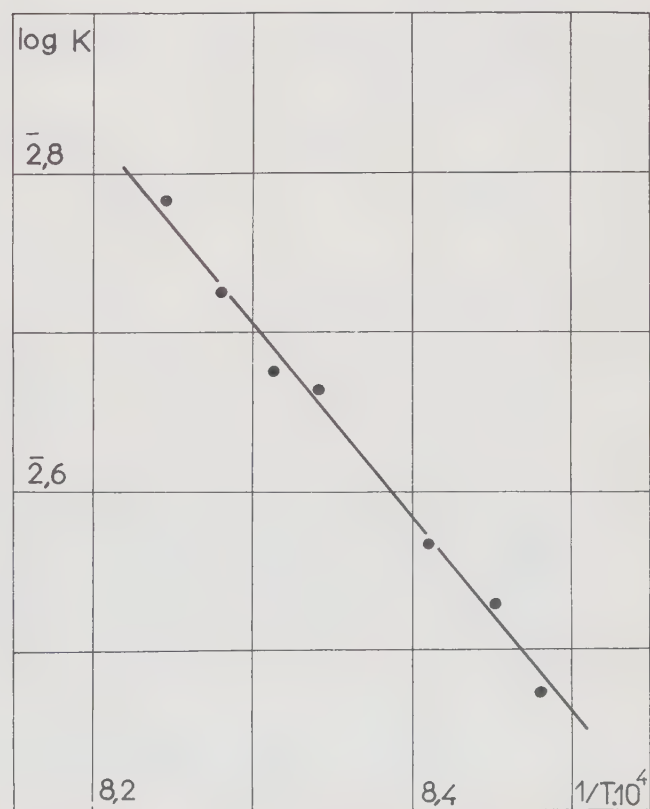


Fig. 9

Nous avons cherché à vérifier cette relation :

— à température constante et pour des pressions d'oxygène constantes, pour chaque mélange, les courbes représentatives de la fonction :

$$\Delta (1/\tau) = f \left[\frac{(P_{CO}/T) \cdot (P_{O_2}/T)^2}{(P_{C_2N_2}/T)} \right] \quad (I-16)$$

sont des droites de pente : $k_2 k_1' / k_M = k$ (fig. 7).

Ces pentes variant avec la pression d'oxygène à température constante et avec la température à pression d'oxygène constante, nous avons explicité le facteur k (P_{O_2}/T) ; le tracé des courbes :

$$\log k = f(\log P_{O_2}/T) \quad (\text{fig. 8})$$

à température constante, et pour différentes températures, est une droite de pente $-1,25$. Ceci nous a permis d'établir la relation :

$$k = K(T) \cdot (P_{O_2}/T)^{-1,25} \quad (I-17)$$

dans laquelle $K(T)$ est uniquement fonction de la température.

Reportant cette expression (I-17) dans la relation (I-15), il vient :

$$\Delta(1/\tau) = K(T) \cdot \frac{(CO)(O_2)^{0,75}}{(C_2N_2)} \quad (I-18)$$

dans laquelle $K(T)$ est une fonction exponentielle de la température, comme le montre la représentation linéaire de la fonction :

$$\log K = f(1/T) \quad (\text{fig. 9})$$

Par suite :

$$\Delta(1/\tau) = K_i \cdot \exp.(-E_i/RT) \cdot \frac{(CO)(O_2)^{0,75}}{(C_2N_2)} \quad (I-19)$$

Cette correction de l'ordre par rapport à l'oxygène est un fait assez remarquable, que nous pouvions cependant prévoir : la relation (I-14) fait en effet intervenir, pour un mélange donné, une dépendance du retard à l'explosion fonction, d'une part de la pression d'oxygène, d'autre part du carré de cette pression.

Ceci n'est pas en accord avec nos observations relatives à la constance des pentes des droites représentatives, en logarithmes, des variations du retard en fonction de la pression. A moins d'interpréter cette constance comme étant liée à une contribution extrêmement faible du deuxième terme, ce qui n'est guère admissible, vu les diminutions appréciables des retards observées, il était à priori logique que nous obtenions, dans le terme de comparaison, un ordre global peu différent de l'ordre partiel relatif à l'oxygène dans la cinétique de combustion « normale » du cyanogène.

La représentation de la fonction $K(T)$ selon son expression logarithmique en fonction de l'inverse de la température absolue (fig. 9) nous a permis de déterminer l'énergie d'activation

apparente du mécanisme réactionnel lié à l'inhibition par le cyanogène de la combustion explosive de l'oxyde de carbone. Elle a pour valeur :

$$E_i = 55 \text{ Kcal/mole} \pm 2 \text{ Kcal/mole}$$

On en déduit immédiatement le terme constant :

$$K_i = 1,6 \cdot 10^{10} \text{ l} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$$

La formule suivante des retards récapitule l'ensemble de l'étude :

$$\tau = \frac{1}{1,9 \cdot 10^{13} \cdot (P_{O_2}/T)^{0,75} e^{-63\,000/RT} + 1,6 \cdot 10^{10} \frac{(P_{CO}/T) (P_{O_2}/T)^{0,75}}{(P_{C_2N_2}/T)} e^{-55\,000/RT}} \quad (1-20)$$

Discussion

La tentative que nous avons effectuée de vérifier l'hypothèse selon laquelle l'inhibition de la réaction explosive de combustion de l'oxyde de carbone par le cyanogène était due à la « capture » des centres actifs de cette réaction : les atomes d'oxygène, par le combustible inhibiteur, nous a conduits à opérer un choix dans les étapes du mécanisme de la réaction inhibée.

Cette restriction que nous pensions admissible, est apparue *insuffisante* dans la suite de l'étude. En effet, nous avons été amenés à abandonner l'ordre 2 établi vis-à-vis de l'oxygène dans la formule théorique pour l'ordre 0,75 vis-à-vis de ce même réactif dans la relation expérimentale.

Nous rappelant les conditions de l'étude effectuée dans le domaine des flammes à longs retards, l'ordre apparent 0,75 attribuable à la pression partielle d'oxygène s'identifie à un ordre vrai égal à 1 dans la relation cinétique de vitesse de la réaction cyanogène-oxygène ; l'application même de la méthode de l'état stationnaire au mécanisme en cause confirme ce fait.

Il vient que l'on peut procéder à une identification analogue en ce qui concerne l'ordre 0,75 déterminé expérimentalement pour la pression partielle d'oxygène intervenant dans le terme correctif de la loi classique du phénomène à longs retards.

Par suite, dans le mécanisme considéré pour la réaction oxyde de carbone-oxygène, il apparaît que la réaction :



n'est pas l'étape initiale, lente et déterminante du mécanisme de combustion de l'oxyde de carbone, mais qu'elle est précédée d'un acte réactionnel que l'on peut penser être une « activation » de la molécule d'oxyde de carbone, rendant celle-ci apte à initier les chaînes. Il n'en reste pas moins vrai que *l'inhibition de la combustion de l'oxyde de carbone par le cyanogène s'identifie à une contribution de la réaction inhibée à la formation des centres actifs de la réaction de combustion du composé inhibiteur* : ici, les radicaux cyanogène, par réaction entre centres actifs de la réaction inhibée (atomes d'oxygène) et molécules de cyanogène.

Cette interprétation conduit, selon la relation (1-20), à la vérification satisfaisante de l'hypothèse que nous avons émise, en ce qui concerne la réaction fondamentale d'inhibition dans le phénomène envisagé.

Admettant une étape initiale du mécanisme de la réaction oxyde de carbone-oxygène, telle que :



dans laquelle M' représente un facteur hypothétique que nous ne considérerons pas pour le moment, nécessaire à l'activation de la molécule d'oxyde de carbone représentée par CO^* , nous lui attribuerons une énergie d'activation E_x .

Cette réaction précède immédiatement l'étape (1') qu'elle conditionne.

Nous avons appliqué la méthode de l'état stationnaire au mécanisme global ainsi complété : la concentration en oxygène atomique s'écrit dans ces conditions :

$$(\text{O}) = \frac{k_x}{k_5} \frac{(\text{CO})}{(\text{C}_2\text{N}_2)} \quad (\text{I-21})$$

L'expression du retard à l'explosion en présence d'oxyde de carbone devient alors :

$$\tau' = \frac{1}{\frac{k_1 k_2}{k_M} (\text{O}_2) + \frac{k_2 k_x}{k_M} \frac{(\text{CO}) (\text{O}_2)}{(\text{C}_2\text{N}_2)}} \quad (\text{I-22})$$

ce qui nous a conduits à expliciter l'énergie d'activation apparente déterminée dans le terme de contribution $\Delta (1/\tau)$:

$$E_i = E_2 + E_x - E_M = 55 \text{ Kcal/mole}$$

Rapprochant cette expression de celle que nous avons obtenue pour la réaction cyanogène-oxygène :

$$E = E_1 + E_2 - E_M = 63 \text{ Kcal/mole}$$

dans des conditions analogues, nous pouvons en déduire la valeur :

$$\Delta E = E_i - E = 9 \text{ Kcal/mole}$$

valeur de comparaison entre les mécanismes d'initiation des réactions de combustion du cyanogène et de l'oxyde de carbone, en accord possible avec les deux processus réactionnels invoqués : à savoir la dissociation — hétérogène — du cyanogène et « l'activation » de l'oxyde de carbone.

De même, puisque :

$$K_i = \frac{K_2 K_x}{K_M} = 1,6 \cdot 10^{10} \text{ l} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$$

et que :

$$K = \frac{K_1 K_2}{K_M} = 1,9 \cdot 10^{13} \text{ l} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$$

il vient :

$$\frac{K_i}{K} = 10^3$$

terme de comparaison à rapprocher de la valeur précédemment déterminée.

Observons que ce terme n'a de sens que dans la mesure où les termes M et M' inclus dans k_1 et k_x sont comparables ; notons que M' est sans doute un facteur constant si l'on considère qu'il n'apparaît pas dans la relation cinétique ci-dessus mise en évidence ; ce point de vue sera précisé dans la suite de ce mémoire.

La relation (1-20) à laquelle nous a conduits la présente étude est une extension de la loi du phénomène à longs retards à des conditions réactionnelles plus complexes ; la présence initiale d'oxyde de carbone dans les mélanges de cyanogène et d'air nous a permis d'explicitier l'action inhibitrice du cyanogène, action que nous pensons être analogue à celle que présente un grand nombre de combustibles sur la combustion explosive de l'oxyde de carbone.

Cette action, se traduisant par une promotion de la réaction de consommation de l'inhibiteur pendant la période d'induction, trouve son expression dans un terme correctif de la loi du phénomène à longs retards.

Ce terme correctif, représentatif de l'étape d'*initiation* de la réaction oxyde de carbone-oxygène, devrait être amené à devenir, par sa formulation cinétique, un terme prépondérant dans le phénomène global pour des mélanges à rapports élevés des concentrations de l'oxyde de carbone au cyanogène.

Nous allons montrer que l'inhibition, en phase homogène, de la combustion explosive de l'oxyde de carbone selon le mécanisme que nous venons d'évoquer, n'est pas la seule qui soit susceptible d'intervenir sur tout le domaine des conditions expérimentales.

INHIBITION POUR LES MÉLANGES TRÈS FAIBLEMENT CONCENTRÉS EN CYANOGENÈ — EXTENSION DU MÉCANISME A L'ENSEMBLE DES CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

Introduction

Poursuivant nos recherches sur l'inhibition de la combustion explosive de l'oxyde de carbone par de très faibles quantités de cyanogène, et choisissant des conditions thermiques qui correspondent à une vitesse de combustion normale particulièrement lente de l'inhibiteur, nous pensions à priori faire apparaître un phénomène analogue à celui observé lors de l'étude de la combustion de l'oxyde de carbone en présence d'ammoniac (8) ou encore de la combustion de l'hydrogène en présence de monométhylamine (9) ou de chlorure de méthyle (10), c'est-à-dire la mise en évidence des variations d'activité réactionnelle de ces systèmes à trois limites d'explosion, par l'apparition de périodes d'induction dues à l'inhibition « momentanée » causée suivant les cas par l'ammoniac, la monométhylamine ou le chlorure de méthyle : la consommation de ces inhibiteurs procédant apparemment de la combustion du composé inhibé. Nous pensions ainsi avoir la possibilité d'obtenir des informations concernant le processus de combustion de l'oxyde de carbone et sa dépendance en fonction de la présence de l'inhibiteur envisagé : le cyanogène.

Il s'est avéré, en réalité, au cours de cette étude, que le phénomène observable dans de telles conditions de concentrations et températures n'était pas celui que l'on attendait, mais un phénomène nouveau qui, par son importance, nous a permis d'interpréter d'une manière assez étendue le mécanisme de l'inhibition par le cyanogène de la combustion explosive de l'oxyde de carbone et de préciser nos connaissances quant au mécanisme responsable de l'existence du phénomène des flammes à longs retards pour les concentrations notables en inhibiteur.

C'est ce phénomène que nous nous proposons maintenant d'exposer.

Détermination des conditions expérimentales de l'étude

1° Protocole expérimental

A des températures repérées et constantes, nous avons suivi les variations du retard à l'explosion en fonction de la pression du mélange entrant en réaction.

Nous avons toujours effectué nos essais en commençant par les très basses pressions (voisines de 10 mm de mercure), et en faisant croître celles-ci progressivement, afin de limiter au maximum les causes d'erreur introduites par l'adsorption partiellement irréversible du cyanogène sur les parois de l'enceinte réactionnelle. Cette adsorption conférant au réacteur un état de surface variable, nous avons, dans le but d'éliminer le plus possible les traces éventuelles de cyanogène adsorbées sur les parois, terminé chaque série de mesures par un « lavage » de l'enceinte réactionnelle à l'air sec, sous la pression atmosphérique, après l'avoir préalablement vidée.

2° Conditions de température

Nous avons effectué notre étude entre 600°C et 700°C, c'est-à-dire pour des conditions expérimentales situées à l'intérieur du domaine de combustion en péninsule de l'oxyde de carbone. Nous n'avons pu descendre au-dessous de 600°C en raison :

- de l'apparition de la deuxième limite du domaine de combustion de l'oxyde de carbone, due à la proximité de l'extrémité de la péninsule, celle-ci limitant notre domaine d'investigations ;
- de la grandeur des retards à l'apparition des explosions, ceux-ci atteignant rapidement des valeurs considérables ;
- du phénomène complexe de polymérisation du cyanogène pouvant se produire au-dessous de cette température.

D'autre part, la température de 700°C n'a pu être dépassée, les retards devenant trop courts pour que le phénomène à étudier continue de nous être accessible.

3° Conditions de concentrations

La recherche des conditions de concentrations des mélanges a été particulièrement pénible ; en effet, dans le domaine de températures établi ci-dessus :

- une concentration trop importante en cyanogène conduit à l'obtention de retards à l'apparition des flammes beaucoup trop grands ;
- une concentration trop importante en oxyde de carbone réduit par contre ces retards à une valeur quasi-nulle, supprimant ainsi toute possibilité d'étude cinétique ;
- seule une dilution considérable en air permet d'observer des retards de grandeur modérée.

(Ces constatations qualitatives sont d'ailleurs en parfait accord avec la formulation cinétique du retard à l'explosion telle qu'elle a pu être établie dans le cas des mélanges fortement concentrés en cyanogène.)

C'est ainsi qu'il nous a fallu rechercher les concentrations respectives des trois constituants des mélanges, qui pouvaient nous permettre de réduire le plus possible ces inconvénients.

Nous avons choisi d'étudier quatre mélanges gazeux cyanogène-oxyde de carbone-air, préparés à partir de proportions variables d'un mélange cyanogène-air un quart de fois stoechiométrique (un volume de cyanogène pour 40 volumes d'air) et d'un mélange oxyde de carbone-air un dixième de fois stoechiométrique (un volume d'oxyde de carbone pour 25 volumes d'air).

Nous avons fait varier le rapport de la concentration en oxyde de carbone à la concentration en cyanogène de 23,9 à 45 ; les différentes valeurs de ce rapport et les concentrations correspondantes en cyanogène dans le mélange total sont reportées dans le tableau ci-dessous :

$R = \frac{(\text{CO})}{(\text{C}_2\text{N}_2)}$	23,9	27	35	45
(C_2N_2)	0,15 %	0,135 %	0,105 %	0,08 %

Description qualitative du phénomène

Quel que soit le mélange considéré, nous avons toujours observé :

- des flammes quasi-instantanées à basses pressions (l'aspect des flammes étant très peu lumineux, nous n'avons pu effectuer d'essais au-dessous de 10 mm de mercure) ;

— une brusque augmentation des retards à l'apparition des flammes, ceux-ci passant d'une valeur très faible à une valeur considérable sur un domaine restreint de pression du mélange réactionnel.

A une température donnée, la représentation logarithmique de la variation du retard en fonction de la pression (ex. : $R=45$, fig. 10) se traduit alors, en partant des basses pressions, par un pseudo-palier suivi d'une montée rapide de la courbe, précédant son infléchissement vers les pressions élevées.

Lorsque la température augmente, la longueur du palier augmente et le relèvement de la courbe devient moins rapide. La détermination de la pression correspondant au point d'inflexion, relativement aisée à basses températures, devient ainsi plus délicate à effectuer vers les hautes températures.

L'observation de la figure 10 montre d'une manière représentative l'impossibilité, que nous avons signalée, d'opérer au-dessous de 600°C et au-dessus de 700°C :

— dans le premier cas, la grandeur des retards et l'absence de palier rendent très imprécise l'appréciation de la position du point d'inflexion ;

— dans le deuxième cas, les retards présentent des valeurs relativement très faibles, difficilement exploitables.

Interprétation

Dans la première partie de ce mémoire, nous avons vu que le terme correctif de la loi du phénomène à longs retards, dans l'expression (I-20) du retard à l'explosion, rend compte de la contribution de la réaction inhibée : oxyde de carbone-oxygène, au mécanisme de combustion du cyanogène.

Cette formulation exprime bien, comme nous l'avons remarqué, les dépendances des retards observées précédemment vis-à-vis des concentrations des divers réactifs au sein du mélange gazeux.

L'application d'une telle relation aux conditions présentes de concentrations et températures, montre aisément que l'on devrait observer des retards très importants.

A titre d'exemple, nous citerons le cas du mélange cyanogène-oxyde de carbone-air correspondant au rapport $(\text{CO})/(\text{C}_2\text{N}_2) = 45$; en effet :

— le retard observé, correspondant à la température de 660°C et à la pression de 80 mm de mercure est de l'ordre de 0,8 sec, alors que le retard calculé atteint une valeur voisine de 5360 sec ;

— de même, à la température de 700°C et la pression de 400 mm de mercure, le retard observé est voisin de 2 sec, alors que le retard calculé est égal à 485 sec.

La relation (I-20) n'apparaît donc plus applicable.

Une telle constatation nous a amenés à penser que l'inhibition de la combustion explosive de l'oxyde de carbone par le cyanogène, considérablement affaiblie dans les conditions de la présente étude, était régie par une loi différente de celle responsable de l'existence du domaine des flammes à longs retards pour les mélanges de concentrations relativement élevées en cyanogène. Une expérience de contrôle a été effectuée, dans le domaine de température considéré, sur un mélange oxyde de carbone-air ne contenant pas de cyanogène ; nous avons observé des explosions *sans retard* sur tout le domaine de pressions. Il nous est donc permis d'avancer :

1) que le pseudo-palier des courbes de la figure 10 correspond à une région où la combustion de l'oxyde de carbone n'apparaît sensiblement pas perturbée par la présence du cyanogène et conduit à une explosion quasi sans retard ;

2) que la brusque remontée des courbes de retard est attribuable à la présence du cyanogène au sein du mélange réactionnel.

Nous avons déterminé les pressions partielles du cyanogène correspondant aux points d'inflexion des courbes pour chaque mélange et chaque température.

Nous avons constaté que, pour une même température, ces pressions sont *les mêmes pour tous les mélanges*.

Nous avons donc mis en évidence une notion de « pression critique » de cyanogène, qui, indépendamment de la concentration des mélanges, conditionne l'inhibition de la réaction explosive oxyde de carbone-oxygène. La dépendance de celle-ci en fonction d'un « terme de pression » de cyanogène, pour les différents mélanges étudiés, conduit à envisager la nécessité d'un second mécanisme d'inhibition dont les caractéristiques peuvent orienter l'hypothèse suivante :

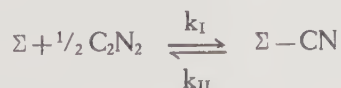
La combustion explosive de l'oxyde de carbone, quasi-indépendante à basses pressions de la présence du cyanogène, n'est susceptible d'être inhibée qu'à partir d'un recouvrement critique des parois de l'enceinte réactionnelle par l'inhibiteur, le recouvrement étant directement fonction de la pression partielle du composant de la phase gazeuse qui subit l'adsorption. Connaissant en effet l'importance de la chimisorption du cyanogène sur la silice (37), cette supposition est par ailleurs en bon accord avec l'hypothèse, que nous avons émise dans le chapitre précédent, au sujet de l'étape lente d'initiation de la réaction oxyde de carbone-oxygène, c'est-à-dire « l'activation » de la molécule d'oxyde de carbone. *La dépendance étroite du développement explosif de la réaction inhibée en fonction du recouvrement de la surface du réacteur par l'inhibiteur nous permet alors d'avancer que cette activation doit s'effectuer sur les parois.*

A l'appui de cette hypothèse, nous avons pu dégager deux directions dans l'orientation de cette partie de notre travail : l'une étant une contribution à l'étude de la réaction de chimisorption du cyanogène, l'autre se rapportant à l'interprétation du mécanisme de l'inhibition par le cyanogène de la combustion explosive de l'oxyde de carbone et à son extension à tout le domaine de conditions expérimentales.

A) EXPLOITATION QUANTITATIVE DE L'ETAPE DE CHIMISORPTION DU CYANOGENE

La chimisorption du cyanogène est dissociative (42).

Si Σ représente un « centre actif » de la surface, la réaction de chimisorption peut s'écrire :



A l'équilibre, la fraction de surface recouverte par le composé chimisorbé s'exprime en fonction de la pression partielle du réactif dans la phase gazeuse selon la relation (43).

$$\theta = \frac{[k_I/k_{II}(\text{C}_2\text{N}_2)]^{1/2}}{1 + [k_I/k_{II}(\text{C}_2\text{N}_2)]^{1/2}} \quad (\text{II-1})$$

dans laquelle :

θ représente le recouvrement de la surface par le cyanogène, (C_2N_2) , la pression du cyanogène gazeux en présence de la phase hétérogène, k_I, k_{II} , les constantes d'adsorption et de désorption du composé adsorbé.

L'exposant $1/2$ attribué au cyanogène dans la relation (II-1) indique que son adsorption est dissociative (rupture d'une liaison de la molécule polyatomique dont l'adsorption s'effectue sur deux centres voisins de la surface).

Il convient ici de faire une remarque :

La relation générale de chimisorption intéressant deux composés est de la forme suivante (44) :

$$\theta_A = \frac{k_A(A)}{1 + A(k_A) + B(k_B)} \quad (II-2)$$

$$\theta_B = \frac{k_B(B)}{1 + (A)k_A + (B)k_B} \quad (II-3)$$

expressions dans lesquelles les indices A et B s'appliquent respectivement à l'un et à l'autre des deux composés, soit dans notre cas, le cyanogène et l'oxyde de carbone ; les termes entre parenthèses représentant des pressions partielles, et les facteurs k, les constantes d'adsorption à l'équilibre.

Or, il a été montré (42) que l'adsorption du cyanogène sur la silice est très supérieure à celle de l'oxyde de carbone. C'est pourquoi, dans le cas d'une chimisorption préférentielle aussi affirmée, on peut considérer θ_B comme étant très petit devant θ_A (soit $k_B \ll k_A$) ; l'expression se réduit alors à la relation (II-1) que nous avons considérée, qui est en accord avec le fait que seule, quelle que soit la pression d'oxyde de carbone, la pression de cyanogène paraît déterminante du phénomène de compétition.

Les variations observées des pressions partielles de cyanogène en fonction de la température aux points d'inflexion des courbes de la figure 10, jointes au caractère de discontinuité du phénomène à retards nous ont conduits à considérer ces conditions comme étant liées à un recouvrement sans doute *important et critique* de la surface des parois du réacteur.

Si l'on considère la fraction de surface non recouverte par le composé inhibiteur, représentée par $1-\theta$, celle-ci a pour valeur :

$$1-\theta = 1 - \frac{[k_I/k_{II}(C_2N_2)]^{1/2}}{1 + [k_I/k_{II}(C_2N_2)]^{1/2}} = \frac{1}{1 + [k_I/k_{II}(C_2N_2)]^{1/2}} \quad (II-4)$$

Le rapport de la fraction de surface recouverte à la fraction de surface non recouverte se traduit alors par la relation :

$$\frac{\theta}{1-\theta} = [k_I/k_{II}(C_2N_2)]^{1/2} = C^{te} \quad (II-5)$$

La constance de cette relation est relative à notre conception du recouvrement critique des parois de l'enceinte réactionnelle par le cyanogène aux points d'inflexion des courbes de la figure 10.

La mise en évidence des facteurs de température dans la relation (II-5) conduit à la développer sous la forme suivante :

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \frac{k_I}{k_{II}} \cdot \exp. [-(E_I - E_{II})/RT] \cdot \left(\frac{P_{C_2N_2}}{T} \right)^{1/2} \quad (II-6)$$

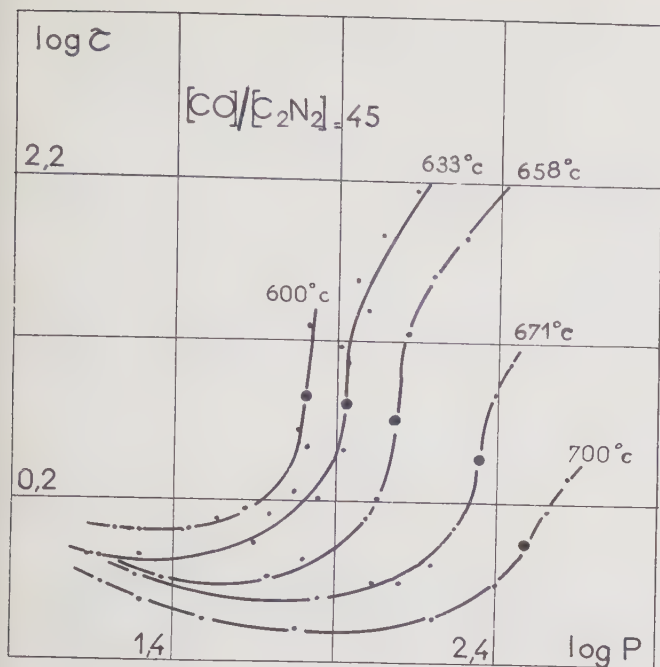


Fig. 10

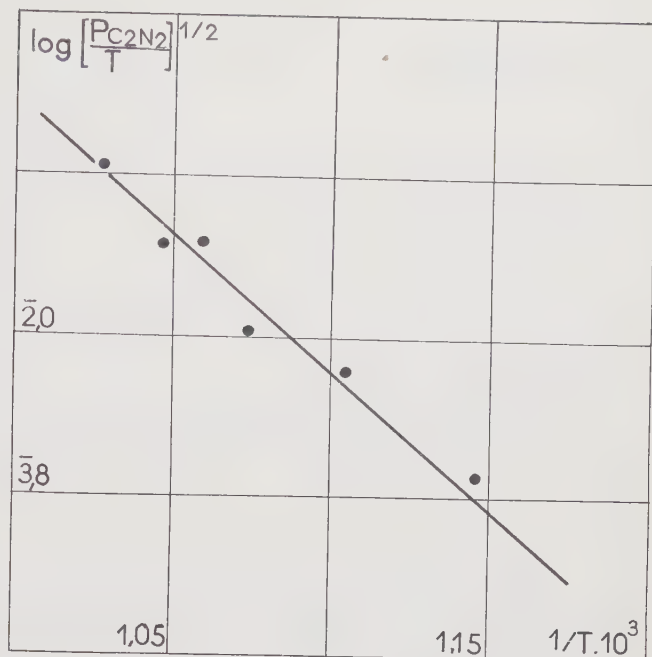


Fig. 11

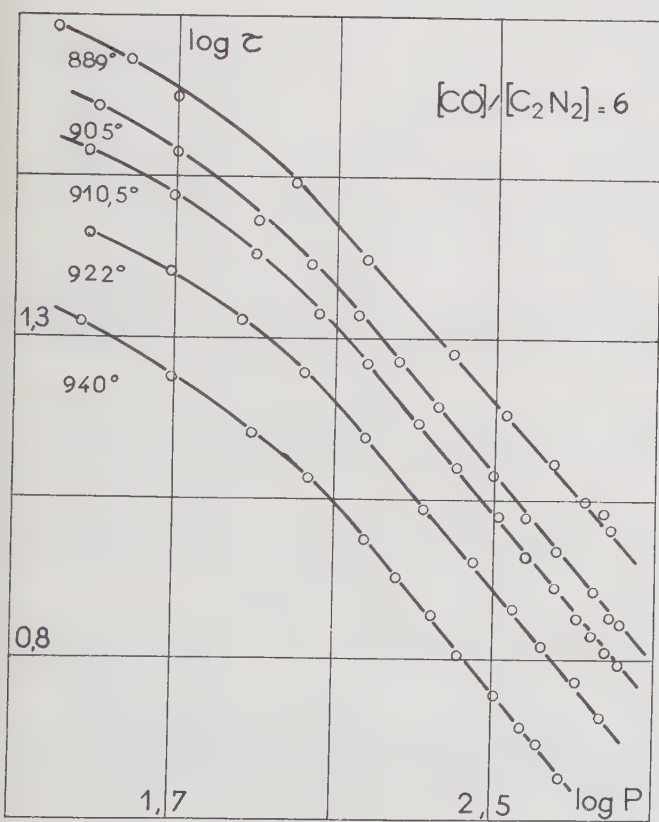


Fig. 12

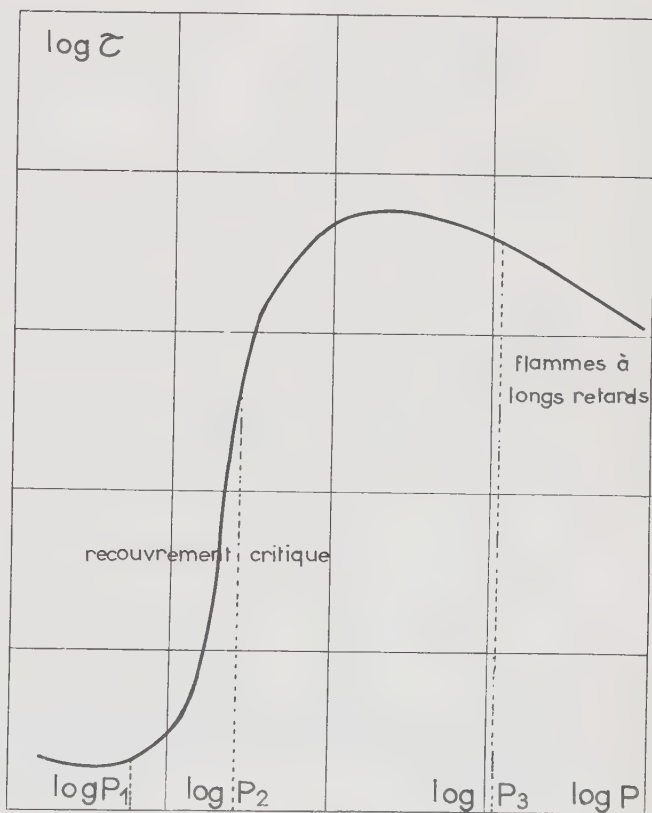


Fig. 13

ou encore :

$$\left(\frac{P_{C_2N_2}}{T} \right)^{1/2} = \exp. [-(E_{II} - E_I)/RT] \cdot K \quad (II-7)$$

dans laquelle :

$$K = \frac{K_{II}}{K_I} \cdot \frac{\theta}{1 - \theta} \quad (II-8)$$

est une constante.

La courbe représentative de la fonction :

$$\log (P_{C_2N_2}/T)^{1/2} = f(1/T) \quad (\text{fig. 11})$$

est une droite de pente $(E_{II} - E_I) \cdot \log e / R$, qui nous a permis de déterminer la différence des énergies d'activation $E_{II} - E_I$ correspondant aux deux processus réversibles de la chimisorption dissociative du cyanogène sur le verre de silice : c'est-à-dire l'énergie de chimisorption. Elle est égale à :

$$E_{II} - E_I = 30 \text{ Kcal/mole} \pm 2 \text{ Kcal/mole}$$

B) CONTINUE DU PHENOMENE DE L'INHIBITION PAR LE CYANOGENE DE LA COMBUSTION EXPLOSIVE DE L'OXYDE DE CARBONE

1° Description qualitative du phénomène

Nous avons vu, lors de l'étude effectuée entre 900°C et 940°C sur les mélanges de cyanogène, d'oxyde de carbone et d'air relativement concentrés en cyanogène, que les courbes représentatives des variations logarithmiques du retard à l'apparition de la flamme en fonction de la pression, étaient des droites de pente voisine de 0,75, cette valeur représentant l'ordre apparent par rapport à l'oxygène dans la relation cinétique de vitesse de la réaction cyanogène-oxygène.

Quand les pressions totales des mélanges présentaient encore des valeurs appréciables, ces pentes étaient identiques pour tous les mélanges, et notre étude était basée sur la constatation relative à l'abaissement progressif du retard lorsque la concentration en oxyde de carbone des mélanges augmentait.

Néanmoins, nous avons pu constater, dans le cas des deux mélanges les plus concentrés en oxyde de carbone, une incurvation notable vers les basses pressions (ex. : $R=6$) (fig. 12) des courbes représentatives de la fonction $\log \tau = f(\log p)$.

Cette incurvation, dont il n'était pas nécessaire que nous tenions compte dans la précédente étude, laissait cependant présager, à l'approche des basses pressions, une contribution progressive croissante de la réaction inhibée au mécanisme de combustion du cyanogène.

Alors qu'il ne faisait que s'amorcer, nous avons réussi, dans les conditions expérimentales présentes, à amplifier considérablement ce phénomène.

L'aspect global de la courbe représentative de la variation : $\log \tau = f(\log p)$ peut donc être, sur un domaine de pressions et températures hypothétique qui devrait être très étendu, schématisé ainsi (fig. 13) :

Pour une température donnée et dans le cas particulier d'un mélange très faiblement concentré en cyanogène :

— à très basses pressions : existence d'un palier suivant lequel les retards à l'apparition des flammes sont quasi-nuls ($\log P < \log P_1$) ;

— à basses pressions : relèvement brusque de la courbe et croissance jusqu'à une valeur qui peut être considérable ($\log P_1 < \log P < \log P_2$) ;

— à moyennes pressions : incurvation progressive de la courbe, correspondant à une augmentation beaucoup moins rapide du retard ($\log P_2 < \log P < \log P_3$) ;

— à hautes pressions : passage par un maximum et incurvation de la courbe suivant une pente de valeur négative progressivement croissante jusqu'à la valeur de 0,75 (flammes à longs retards classiques) ($\log P > \log P_3$).

L'observation simultanée des deux domaines de variations de retards étant pratiquement impossible sur le domaine de pressions qui nous est accessible, pour un mélange donné, on comprend ainsi la nécessité dans laquelle nous avons été de déterminer des conditions expérimentales extrêmes les amplifiant l'une ou l'autre, de manière à les étudier séparément, dans leur complet développement. Il n'en est pas moins vrai que le phénomène est unique et que les caractéristiques apparemment distinctes des deux domaines ne doivent servir qu'à contribuer mutuellement à l'interprétation de leurs existences respectives.

2° Discussion

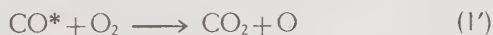
La relation (I-20) mise en évidence dans la première partie de notre étude nous a conduits à expliciter l'action inhibitrice du cyanogène vis-à-vis de la combustion explosive de l'oxyde de carbone, comme étant due à la « capture » en phase gazeuse, par les molécules de cyanogène, des atomes d'oxygène : centres actifs de la réaction oxyde de carbone-oxygène.

La réaction en cause :



identifiant cette inhibition à une contribution de la réaction inhibée à la formation de centres actifs de la réaction de combustion du composé inhibiteur : les radicaux cyanogène.

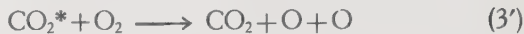
Par suite de l'inhibition observée, il nous a fallu opérer un choix dans les étapes du mécanisme de la combustion de l'oxyde de carbone intéressées par cette inhibition. C'est ainsi que nous avons considéré le schéma réactionnel suivant :



pour le mécanisme d'initiation de la réaction oxyde de carbone-oxygène.

Nous savons maintenant que M' représente un facteur *hétérogène*, responsable de l'activation sur la surface de la molécule d'oxyde de carbone. Rappelons que cette activation : étape lente du mécanisme, présente une énergie d'activation de 55 Kcal/mole.

Nous avons négligé, dans le mécanisme d'oxydation de l'oxyde de carbone, les réactions de ramification du mécanisme en chaînes :



L'étape (1') est directement consécutive à l'étape (x) qui est l'acte réactionnel lent et déterminant du mécanisme, permettant à la molécule d'oxyde de carbone d'initier les chaînes. Il apparaît donc immédiatement que la probabilité d'existence de l'étape rapide (1') dépend directement de la possibilité pour la molécule d'oxyde de carbone de s'activer sur les parois. Ces deux actes réactionnels sont indissociables et constituent la véritable initiation du processus en chaîne. C'est ainsi que l'on est amené à concevoir l'existence d'un double processus d'inhibition, de nature hétéro-homogène, de la combustion explosive de l'oxyde de carbone par le cyanogène.

Envisageant le phénomène dans son ensemble, nous devons distinguer plusieurs cas :

— *Mélanges fortement concentrés en inhibiteur ou conditions de pressions élevées*

Le recouvrement important de la surface par le cyanogène implique une inhibition considérable de la part de ce dernier vis-à-vis de la réaction hétérogène « d'activation » de la molécule d'oxyde de carbone sur les parois de l'enceinte réactionnelle. La fraction de surface non recouverte par l'inhibiteur, si faible soit-elle, permet néanmoins l'activation d'un certain nombre de molécules d'oxyde de carbone et, par suite, l'existence de la réaction (1'). A mesure que paraissent les atomes d'oxygène, le cyanogène les capte, au moins en partie, pour sa propre combustion qui s'en trouve ainsi accélérée par rapport à ce qu'elle serait en l'absence d'oxyde de carbone ; cette contribution apportée par la réaction inhibée au mécanisme de combustion de l'inhibiteur, pour une concentration déterminée de celui-ci dans la phase gazeuse, est ainsi directement fonction du nombre de centres actifs créés par la réaction (1').

Le recouvrement très important de la surface du réacteur par le cyanogène étant sensiblement constant dans ces conditions particulières de pressions et concentrations, l'inhibition en phase gazeuse homogène, par l'intermédiaire du mécanisme que nous avons considéré, apparaît donc dépendre en totalité du phénomène d'inhibition à la paroi. Ces conditions sont celles de l'existence du phénomène des flammes à longs retards, permettant la mise en évidence de la cinétique de la réaction de combustion du composé inhibiteur (ici : le cyanogène).

— *Le recouvrement des parois du réacteur par le cyanogène diminue*

La réaction d'activation (x) prend une importance croissante, de même que, par suite, la réaction (1') qu'elle conditionne et qui contribue de cette façon à donner naissance à un nombre accru d'atomes d'oxygène ; c'est ainsi que l'on peut concevoir que la vitesse de combustion du cyanogène, par l'intermédiaire de l'interaction cyanogène moléculaire-oxygène atomique, puisse atteindre des valeurs considérables ; les retards à l'explosion observés à basses pressions ou lors de l'étude des mélanges très faiblement concentrés en cyanogène, sont ainsi beaucoup plus faibles que ceux que laissait prévoir la relation (I-20).

— *Atteinte du pseudo-palier au-delà du recouvrement critique*

Poursuivant notre développement dans une optique analogue, il apparaît tout à fait admissible de penser que, lorsque le recouvrement des parois par le cyanogène atteint une valeur suffisamment faible, en raison d'une pression partielle très peu importante dans la phase gazeuse, l'initiation de la réaction oxyde de carbone-oxygène, par l'intermédiaire des étapes (x) et (1'), ne

dépendant pour ainsi dire plus de la présence du composé inhibiteur qu'en ce qui concerne l'inhibition en phase gazeuse, présente alors une importance considérable. Le retard à l'explosion correspondant cependant toujours au temps de consommation totale de l'inhibiteur, même en présence de quantités très faibles de cyanogène au sein du mélange réactionnel, les flammes observées le long des pseudo-paliers des courbes de la figure 10 et que nous avons qualifiées de flammes quasi instantanées, apparaissent en réalité au bout de temps qui varient entre 0,3 sec. et 1 sec; ces retards très courts, mais cependant non constants, correspondent à une vitesse de disparition très rapide du cyanogène par suite du nombre considérable de centres actifs (atomes d'oxygène), créés quasi en totalité par la réaction d'initiation de l'oxydation du composé inhibé. La suppression, dans le mécanisme d'inhibition par le cyanogène en phase homogène, de la réaction (2') génératrice, par la réaction (3'), de la ramification du système oxyde de carbone-oxygène, est encore admissible; néanmoins, nous ne pouvons affirmer ce point de vue, car il n'est pas exclu que, du moins pour les très faibles pressions d'étude envisagées, et dans le cas de mélanges très faiblement concentrés en inhibiteur, la réaction d'initiation ait un développement suffisamment important pour pouvoir engendrer les réactions consécutives de propagation et ramification de chaînes.

Cette supposition rendrait peut-être mieux compte des très faibles retards à l'explosion que nous avons mesurés à basses pressions. En effet, la seule participation de la réaction d'initiation de la combustion de l'oxyde de carbone à la formation des atomes d'oxygène, c'est-à-dire à la consommation du cyanogène, semble insuffisante pour permettre une disparition de l'inhibiteur aussi rapide que celle que nous avons signalée: cette disparition, nous venons de le dire, s'effectue en effet parfois en des temps n'excédant pas 0,3 sec; ces retards, bien que quelque peu plus importants, étant analogues à ceux observés lors d'une expérience auxiliaire réalisée sur un mélange d'oxyde de carbone et d'air ne contenant pas d'inhibiteur dans des conditions identique de concentrations en oxyde de carbone et en air (oxyde de carbone-air 0,5 S), il y a tout lieu de penser que les conditions de développement de la réaction en chaîne oxyde de carbone-oxygène dans les conditions de notre étude se rapprochent de celles de la réaction de combustion non inhibée de l'oxyde de carbone, c'est-à-dire procédant du mécanisme en chaîne ramifiée classique envisagé généralement dans ce domaine de pressions et températures.

Il ressort de la description précédente que c'est avant tout la variation du recouvrement de la surface du réacteur par le cyanogène en fonction de la pression du mélange gazeux qui conditionne entièrement l'aspect du phénomène observé, dont la morphologie particulière résulte cependant de l'importance relative des deux mécanismes complémentaires en cause: l'inhibition à la paroi et l'inhibition en phase gazeuse.

Conclusion

Ce travail nous a permis d'interpréter d'une manière étendue le mécanisme de l'inhibition par le cyanogène de la combustion explosive de l'oxyde de carbone.

Les différents aspects du problème envisagé confirment bien l'existence d'un double processus d'inhibition; les deux étapes de ce processus ont une nature physico-chimique distincte:

— l'une relève d'un phénomène *hétérogène*: c'est le recouvrement des parois par le cyanogène qui conditionne directement l'importance de la réaction d'activation de la molécule d'oxyde de carbone sur la surface, et, par suite, son aptitude à initier les chaînes réactionnelles par la formation des premiers centres actifs de la réaction oxyde de carbone-oxygène: les atomes d'oxygène;

— l'autre relève d'un phénomène *homogène*: c'est l'inhibition en phase gazeuse qui procède de la « capture » par les molécules de cyanogène des atomes d'oxygène centres actifs de

la réaction inhibée, phénomène qui s'identifie à une contribution de la réaction oxyde de carbone-oxygène à la formation des centres actifs de la réaction de combustion du composé inhibiteur : les radicaux cyanogène.

Il n'en est pas moins vrai que ces deux étapes, portant sur l'initiation de la réaction inhibée, sont indissociables, puisque la première conditionne immédiatement l'existence de la seconde.

La morphologie particulière du phénomène des flammes à longs retards résulte du caractère de dépendance étroite existant entre les deux stades de l'inhibition ; l'inhibition à la paroi conditionnant totalement dans ces conditions l'inhibition en phase homogène. On rencontre fréquemment ce phénomène dans les réactions de combustion des composés hydrocarbonés ; la similitude observée, dans chacun des cas, en ce qui concerne les lois cinétiques qui peuvent en être déduites, paraît en conséquence devoir impliquer *l'existence d'un processus hétérogène dans les mécanismes d'oxydation de haute température.*

Au cours de ce chapitre, ont pu être déterminées :

1) La valeur de l'énergie d'activation de la réaction d'initiation, que nous avons montré être de *caractère hétérogène*, de la combustion de l'oxyde de carbone.

En conséquence, cette valeur est à considérer en fonction des caractéristiques physico-chimiques des parois de silice transparente du réacteur utilisé.

2) La valeur de la chaleur de chimisorption du cyanogène sur la silice fondue transparente.

Cette détermination est intéressante si l'on envisage la difficulté que l'on rencontre habituellement pour faire apparaître un effet mesurable lié à une telle cause.

CHAPITRE III

INHIBITION DU TYPE A FLAMMES A LONGS RETARDS AUX CONCENTRATIONS RELATIVEMENT ÉLEVÉES EN ÉTHANE

Introduction

Nous avons exposé, dans l'introduction de ce mémoire, les raisons qui nous ont conduits à choisir l'éthane comme inhibiteur de la combustion de l'oxyde de carbone pour la deuxième partie de notre étude : nous avons cherché à mettre en évidence l'influence apportée par les composés hydrogénés promoteurs formés intermédiairement pendant la réaction lente de combustion de l'inhibiteur sur le phénomène des flammes à longs retards.

Ce phénomène étant observé, le plus généralement, dans la combustion des hydrocarbures, l'emploi de l'éthane dans cette étude est un *exemple* relativement simple, à partir duquel on doit pouvoir envisager la *généralisation* du problème pour l'ensemble des hydrocarbures.

Nous exposerons très brièvement les résultats obtenus, le phénomène en cause apparaissant tout à fait analogue à celui mis en évidence lors de l'étude de l'inhibition de la combustion explosive de l'oxyde de carbone par le cyanogène, dans des conditions analogues de concentrations en inhibiteur

Mélanges étudiés

L'étude a porté sur treize mélanges gazeux :

- quatre mélanges de référence : éthane-air : 1,25 S, S (stoechiométrique), 0,85 S et 0,75 S ;
- neuf mélanges éthane-oxyde de carbone-air préparés à partir de proportions variables d'un mélange oxyde de carbone-air demi-stoechiométrique et d'un mélange éthane-air stoechiométrique. Il s'agit des mélanges : 90/10, 80/20, 70/30, 63/37, 56/44, 50/50, 44/56, 39/61, 34/66.

Les différentes valeurs du rapport de la concentration en oxyde de carbone à la concentration en éthane dans les mélanges ainsi préparés, ainsi que les concentrations correspondantes en éthane dans le mélange total, sont les suivantes :

$R = \frac{(\text{CO})}{(\text{C}_2\text{H}_6)}$	0,34	0,77	1,32	1,8	2,43	3,1	3,92	4,83	5,96
(C ₂ H ₆)	4,87 %	4,325 %	3,79 %	3,42 %	3,03 %	2,7 %	2,355 %	2,105 %	1,84 %

Principe de l'étude

Il est identique à celui exposé lorsque l'inhibiteur envisagé était le cyanogène.

Dans le cas de l'inhibition par l'éthane, il est difficile d'envisager à priori au cours de la réaction lente la disparition totale de l'éthane (7) ; il semble qu'il y ait lieu d'attribuer ce fait à la

sensibilisation de la réaction d'oxydation de l'oxyde de carbone par l'ensemble des éléments promoteurs reconnus du milieu réactionnel. Tout se passerait donc comme s'il se produisait un effet compensateur de l'inhibition, simultanément à la disparition de l'hydrocarbure initial, dû à l'apparition d'éléments promoteurs, produits de la combustion du combustible initial.

Néanmoins, lors d'une étude antérieure sur les flammes à longs retards de la combustion des hydrocarbures (7), JAMES a pu appliquer la méthode de détermination des constantes cinétiques du composé inhibiteur d'une manière identique à celle utilisée dans le cas du cyanogène, c'est-à-dire en supposant ici encore que le retard à l'explosion représente le temps de consommation de l'éthane ; seul le terme constant final de l'étude présente, suivant les inhibiteurs employés, une variation plus ou moins importante avec la *concentration* des mélanges.

Sans nous attacher actuellement à la signification de cette variation, nous assimilerons donc, dans le phénomène d'inhibition de la combustion de l'oxyde de carbone par l'éthane, la période d'induction précédant l'apparition de la flamme au temps de disparition de l'éthane du mélange gazeux en réaction.

Travaillant entre 600°C et 700°C, nous avons conservé le protocole expérimental exposé dans la première partie de ce mémoire.

Dans une optique analogue à celle que nous avons adoptée pour l'identification du mode d'inhibition par le cyanogène de la combustion explosive de l'oxyde de carbone selon le processus à flammes à longs retards, nous avons distingué deux parties dans cette étude.

A) Détermination des constantes cinétiques de la réaction éthane-oxygène

Nous avons redéterminé les constantes cinétiques de la réaction éthane-oxygène, dans le cas de notre réacteur, par l'intermédiaire de la méthode des flammes à longs retards.

Nous avons utilisé à cet effet les quatre mélanges gazeux ne contenant pas d'oxyde de carbone (cf. courbes limites) (fig. 14).

Les valeurs des constantes cinétiques de la réaction d'oxydation de l'éthane sont les suivantes :

— Dans le domaine des flammes à longs retards [ex. : mélange C₂H₆-air (S)] (fig. 15) :

— l'ordre apparent : $n=2$;

— l'énergie d'activation apparente :

$$E = 53 \text{ Kcal/mole} \pm 2 \text{ Kcal/mole}$$

— la constante d'action apparente :

$$k = K(C_2H_6)^{-1/3} \quad (III-1)$$

expression dans laquelle :

$$K = 5,95 \cdot 10^{14} \text{ l} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$$

— A la limite séparant le domaine des flammes normales de celui des flammes à longs retards [ex. : mélange C₂H₆-air (S)] (fig. 16) ;

— l'ordre vrai : $n=2$ (correspondant à des ordres partiels respectivement égaux à 1 pour l'éthane et l'oxygène) ;

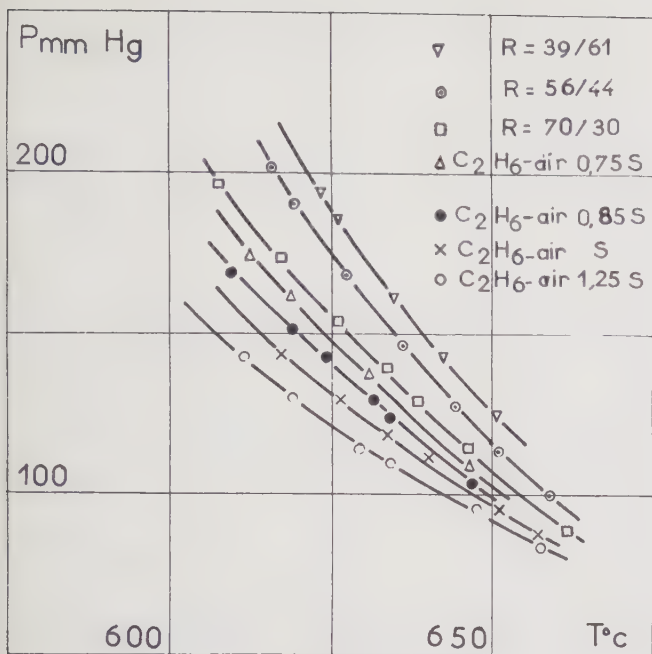


Fig. 14

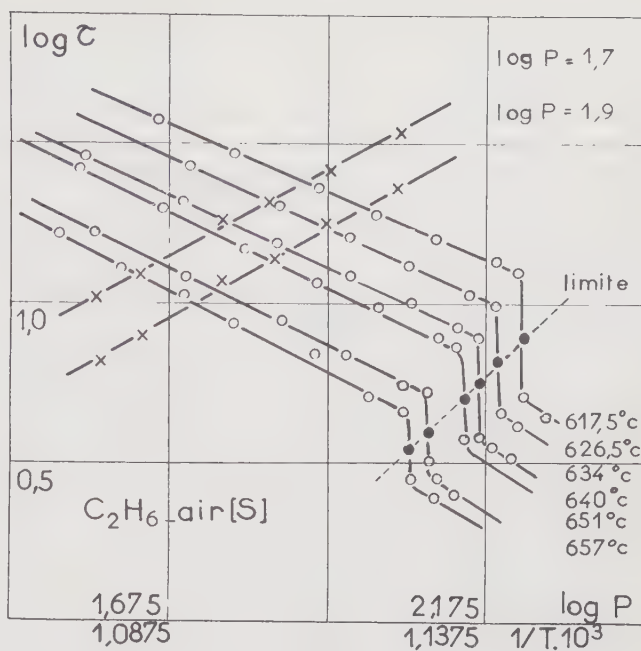


Fig. 15

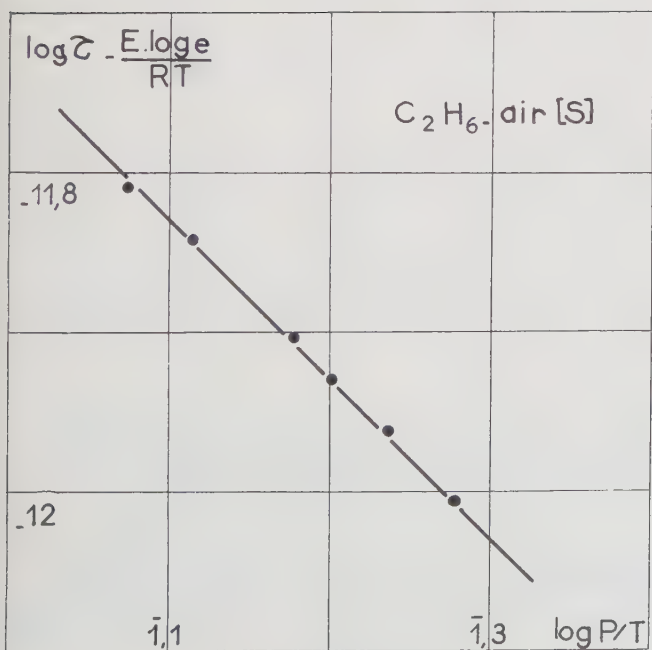


Fig. 16

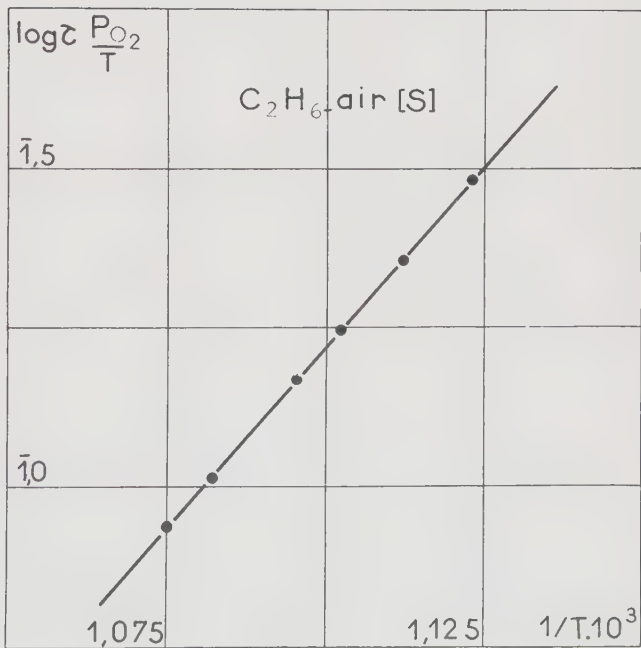


Fig. 17

— l'énergie d'activation vraie (fig. 17) :

$$E = 53 \text{ Kcal/mole} \pm 2 \text{ Kcal/mole}$$

— la constante d'action vraie :

$$k = K(C_2H_6)^{-1/3}$$

expression dans laquelle :

$$K = 5,95 \cdot 10^{14} \text{ l} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$$

La variation du facteur k en fonction de la concentration en éthane des mélanges, selon la loi :

$$k = K(C_2H_6)^{-1/3}$$

apparaît sur la figure 18 représentative de la variation logarithmique du facteur k en fonction du logarithme de la concentration en éthane.

L'utilisation des constantes cinétiques de la réaction éthane-oxygène a été appliquée, comme dans le cas de l'inhibition de la combustion explosive de l'oxyde de carbone par le cyanogène :

— à l'étude du processus prépondérant long retard, à la limite d'explosion (constantes vraies) ;

— à la mise en évidence de la perturbation possible due à la réaction inhibée, effectuée dans le domaine des flammes à longs retards (constantes moyennes).

B) Mélanges renfermant initialement de l'oxyde de carbone

Menant cette étude selon le principe appliqué dans le cas des mélanges cyanogène-oxyde de carbone-air, nous avons déterminé les constantes de la réaction éthane-oxygène pour l'ensemble des mélanges éthane-oxyde de carbone-air qui présentent des limites d'explosion normales bien déterminées (ex. : mélanges 70/30, 56/44 et 39/61) (fig. 14).

Dans tous les cas, ces constantes restent parfaitement identiques entre elles, la variation du facteur k étant toujours de la forme : $k = K(C_2H_6)^{-1/3}$ (fig. 18).

Il apparaît donc que l'addition d'oxyde de carbone n'introduit pas de modification dans le mécanisme réactionnel fondamental de combustion de l'éthane.

Par ailleurs, dans le domaine de réactions d'oxydation lente de l'éthane, pour des pressions d'oxygène égales, on observe, comme dans le cas des mélanges cyanogène-oxyde de carbone-air notablement concentrés en cyanogène, que le retard à l'apparition de la flamme à long retard diminue progressivement lorsque la concentration en oxyde de carbone des mélanges augmente (fig. 19).

Cette constatation nous a conduits à penser à nouveau que, le retard correspondant toujours à la consommation de l'inhibiteur, sa diminution est due à une consommation plus rapide de celui-ci qui réagit à la fois avec les molécules d'oxygène et avec les atomes d'oxygène produits par la réaction de combustion de l'oxyde de carbone présent initialement dans le mélange.

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons repris le raisonnement utilisé pour interpréter le mécanisme d'inhibition du type flammes à longs retards de la combustion explosive de l'oxyde de carbone par le cyanogène :

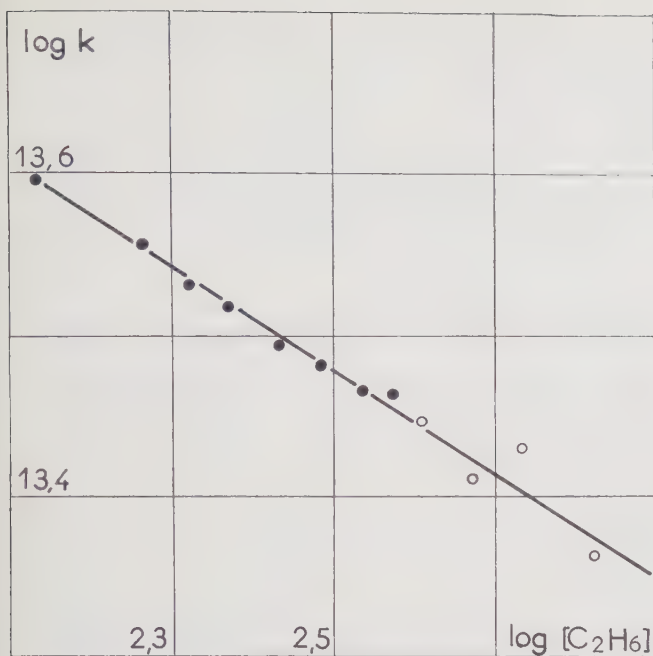


Fig. 18

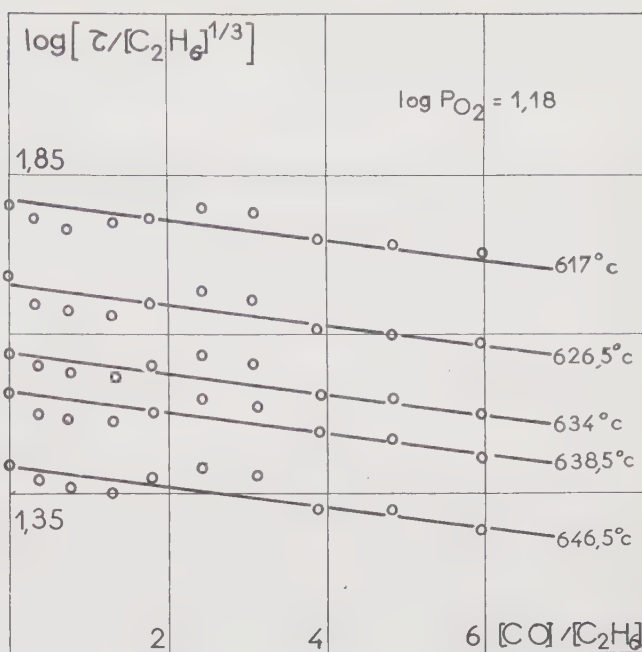


Fig. 19

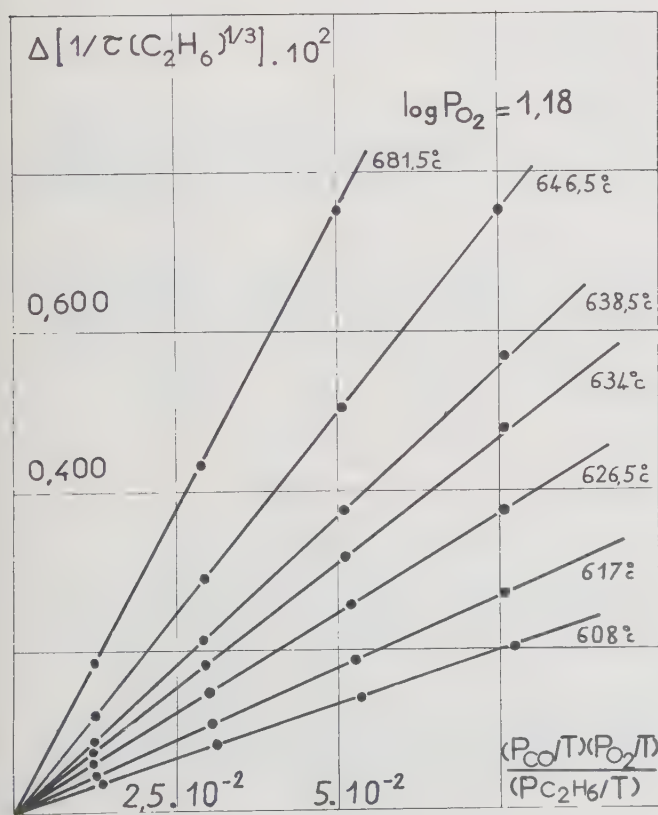


Fig. 20

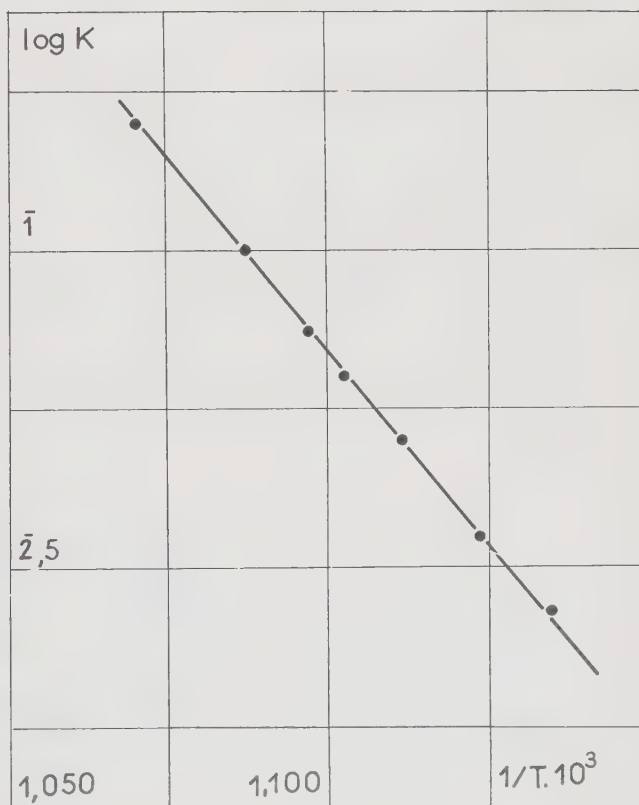
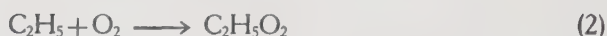
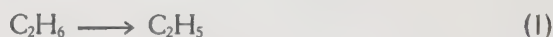
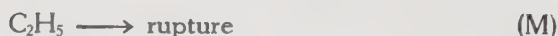


Fig. 21

— partant du schéma réactionnel relatif à la combustion de l'éthane en l'absence d'oxyde de carbone (45).



↓
produits finals



dans lequel nous considérons l'étape (3) sous sa forme complexe, comme l'étape de régénération des centres actifs de la réaction éthane-oxygène par un processus de réaction en chaîne linéaire,

— et tenant compte des étapes d'initiation de chaînes que nous avons admises pour la combustion de l'oxyde de carbone :



M' représentant un facteur hétérogène, nous avons, pour les mélanges renfermant initialement de l'oxyde de carbone, relié ces deux schémas par la réaction :



de capture des atomes d'oxygène par les molécules d'éthane, réaction analogue à la réaction :



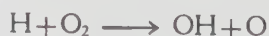
de capture des atomes d'oxygène par les molécules de cyanogène.

Dans le cas présent de l'inhibition de la combustion explosive de l'oxyde de carbone par l'éthane, la réaction 4 d'inhibition en phase homogène conduit à la formation de radicaux hydroxyyles dont l'influence sur la réaction d'oxydation de l'oxyde de carbone est un fait depuis longtemps admis (25, 46, 47, 48, 49, 50).

En conséquence, nous avons envisagé l'influence, sur le mécanisme de combustion de l'oxyde de carbone en présence d'éthane, des réactions « humides » généralement admises lorsque cette combustion s'effectue en présence de composés hydrogénés (51, 52) et qui ont lieu d'être introduites par la présence des radicaux OH issus de la réaction 4; c'est ainsi que nous avons considéré les réactions suivantes en chaîne linéaire :



Les conditions expérimentales de pression ne permettent pas l'existence de la réaction de ramification propre au système hydrogène-oxygène (53,54) :

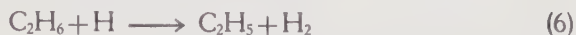
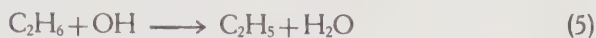


dont nous n'avons en conséquence pas tenu compte dans le mécanisme invoqué.

(Ce point de vue est en accord avec les résultats obtenus au Laboratoire sur une étude concernant la cinétique de la réaction hydrogène-oxygène inhibée par le chlorure de méthyle) (10).

La création de radicaux hydroxyles et d'atomes d'hydrogène, centres actifs « complémentaires » de la combustion « humide » de l'oxyde de carbone, permet de supposer que l'inhibition en phase gazeuse apportée par l'éthane ne procède alors plus seulement de la capture par l'inhibiteur des atomes d'oxygène, comme dans le phénomène d'inhibition de la réaction oxyde de carbone-oxygène par le cyanogène, mais aussi de celle des centres actifs : OH et H.

En conséquence, nous avons envisagé dans le mécanisme, les réactions suivantes de « capture » des centres actifs de la réaction inhibée par l'éthane :



Dans nos conditions expérimentales d'étude, nous admettons que les très faibles quantités d'hydrogène formées dans la réaction (6), résultant des réactions d'inhibition secondaires de la réaction d'oxydation de l'oxyde de carbone, ne peuvent être qu'à l'origine d'une oxydation secondaire négligeable quant à l'influence éventuelle des centres actifs du système hydrogène-oxygène créés dans ces conditions, sur le mécanisme invoqué pour la combustion de l'oxyde de carbone ; oxydation secondaire dont nous ne tiendrons par suite pas compte dans le phénomène en cause.

L'application de la méthode de l'état stationnaire aux deux mécanismes nous a permis de déterminer les expressions suivantes pour la vitesse de disparition de l'éthane pendant la période d'induction :

1) en l'absence d'oxyde de carbone :

$$W = - \frac{d(\text{C}_2\text{H}_6)}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_M} (\text{C}_2\text{H}_6)(\text{O}_2) \quad (\text{III-2})$$

où l'on retrouve l'expression de la vitesse de la réaction bimoléculaire d'ordre 2 entre l'éthane et l'oxygène.

2) en présence d'oxyde de carbone :

La vitesse W s'exprime dans ces conditions :

$$W = - \frac{d(\text{C}_2\text{H}_6)}{dt} = -k_1(\text{C}_2\text{H}_6) - k_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2)(\text{C}_2\text{H}_6) + k_M(\text{C}_2\text{H}_5) - k_4(\text{C}_2\text{H}_6)(\text{O}) - k_5(\text{C}_2\text{H}_6)(\text{OH}) - k_6(\text{C}_2\text{H}_6)(\text{H}) \quad (\text{III-3})$$

Les deux possibilités de réaction pour l'atome d'hydrogène dans le mécanisme sont :

— l'interaction avec une molécule d'éthane (réaction (6) d'inhibition) ;

— le choc triple faisant intervenir une molécule d'oxygène et une molécule quelconque de la phase gazeuse [réaction (6')].

La première de ces deux réactions présente une énergie d'activation de 9 Kcal/mole (55), plus élevée que celle de la réaction (6') qui est négligeable (56) (quelques kilocalories selon Benson) ; sa vitesse est donc sans doute plus faible.

Cette constatation, jointe au fait que les concentrations en éthane des mélanges étudiés sont faibles par rapport aux concentrations en oxygène, implique que la compétition est sans doute en faveur de la réaction (6') et que l'on peut par suite négliger la réaction (6) dans l'expression (III-3) pour la vitesse de la réaction.

Le calcul de la concentration stationnaire en radicaux hydroxyles :

$$\frac{d(OH)}{dt} = k_4(C_2H_6)(O) - k_5(CO)(OH) - k_5(C_2H_6)(OH) + k_7(CO)(HO_2)$$

conduit à la valeur suivante pour cette concentration :

$$(OH) = \frac{k_4}{k_5}(O) \quad (III-5)$$

L'expression de la concentration stationnaire en atomes d'oxygène étant la suivante :

$$(O) = \frac{k_x(CO)}{k_4(C_2H_6)} \quad (III-6)$$

il vient, pour la vitesse de consommation de l'éthane :

$$W = \frac{k_1 k_2}{k_M}(C_2H_6)(O_2) + 2 \frac{k_2 k_x}{k_M}(CO)(O_2) \quad (III-7)$$

Le retard à l'apparition de la flamme à long retard représentant le temps de consommation de l'éthane, il vient, si la consommation est totale :

$$\tau = \frac{(C_2H_6)}{W} \quad (III-8)$$

expression dans laquelle :

τ représente le retard à l'apparition de la flamme, et (C_2H_6) la quantité d'éthane mise en jeu initialement.

Si la consommation n'est que partielle, il convient d'envisager la disparition d'une quantité d'éthane :

$$\alpha (C_2H_6)$$

telle que :

$$1 - \alpha(C_2H_6)$$

soit une valeur critique.

Ce point de vue est celui qui doit être considéré ici si l'on envisage la dépendance, que nous avons observée, entre la constante d'action et la concentration en éthane dans l'expression du retard à l'explosion.

On peut alors procéder à l'identification suivante :

$$\alpha = (C_2H_6)^{1/3} \quad (III-9)$$

En dépit de cette observation, le processus selon lequel nous sommes conduits à exploiter nos résultats expérimentaux ne faisant pas intervenir le fait que, pendant la période d'induction, la consommation de l'inhibiteur puisse être totale ou partielle, il n'y a par suite pas lieu de tenir compte de ce point de vue dans la présente étude.

On peut déduire des relations (III-2) et (III-7) l'expression de la comparaison suivante entre deux valeurs de retards observées en l'absence et en présence d'oxyde de carbone :

$$\Delta \left[\frac{1}{\tau / (C_2H_6)^{1/3}} \right] = 2 \frac{k_2 k_x}{k_M} \cdot \frac{(CO) (O_2)}{(C_2H_6)} \quad (III-10)$$

pour des pressions d'oxygène égales et à température constante.

Dans de telles conditions, les courbes représentatives de la fonction :

$$\Delta \left[\frac{1}{\tau / (C_2H_6)^{1/3}} \right] = f \left[\frac{(P_{CO}/T) (P_{O_2}/T)}{(P_{C_2H_6}/T)} \right]$$

sont des droites de pentes $k_2 k_x / k_M = k$ (fig. 20) identiques pour toutes les pressions d'oxygène et variables avec la température suivant une loi exponentielle de la forme (fig. 21) :

$$k = K \cdot \exp. (-E/RT) \quad (III-11)$$

On en déduit la valeur de l'énergie d'activation du mécanisme lié à l'inhibition par l'éthane de la combustion explosive de l'oxyde de carbone ; elle est égale à :

$$E_i = E_2 + E_x - E_M = 55 \text{ Kcal/mole} \pm 2 \text{ Kcal/mole}$$

Nous retrouvons une valeur *identique* à celle déterminée lors de l'étude de l'inhibition de cette combustion par le cyanogène qui était, rappelons-le, la suivante :

$$E_i = 55 \text{ Kcal/mole}$$

Le facteur constant correspondant est le suivant :

$$K_j = 6,8 \cdot 10^{13} \text{ l} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$$

Cette valeur est plus élevée que celle que nous avons mise en évidence dans le cas de l'inhibition par le cyanogène :

$$K_i = 1,6 \cdot 10^{10} \text{ l} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$$

Il est actuellement difficile de tenter une interprétation exacte de la signification du facteur constant dans la vitesse d'une réaction chimique.

Le problème de la longueur de la « chaîne réactionnelle », en particulier, est un problème complexe, mais qui pourrait permettre d'expliquer la divergence entre les deux valeurs ci-dessus.

Discussion

L'identité des valeurs d'énergie d'activation attribuables au terme correctif de la loi du phénomène à longs retards dans l'expression du retard à l'explosion pour les mélanges oxyde de carbone-air inhibés par des quantités notables de cyanogène ou d'éthane, vérifie l'hypothèse con-

cernant le mécanisme réactionnel représentatif de ce terme correctif, à savoir l'étape d'initiation de la réaction oxyde de carbone-oxygène, c'est-à-dire l'activation de la molécule d'oxyde de carbone qui s'effectue, comme on l'a montré, sur les parois du réacteur.

L'intervention des réactions « humides » dans le mécanisme de combustion de l'oxyde de carbone, accroissant la vitesse de consommation de l'éthane pendant la période d'induction, impose une majoration du terme correctif (observation relative à son expression (I-18) lorsqu'il n'y a pas lieu de tenir compte des réactions « humides », c'est-à-dire dans le cas de notre étude de la réaction oxyde de carbone-oxygène en présence de cyanogène), mais n'en affecte pas la formulation cinétique ainsi qu'en témoigne la relation (III-10) ; ces réactions, en effet, demeurent en permanence, par suite des processus en chaînes linéaires dont elles procèdent, directement fonction de la vitesse d'initiation de la combustion de l'oxyde de carbone, qui est l'étape lente du mécanisme.

Nous n'avons pas envisagé l'influence des radicaux hydroxyles formés lors de la consommation de l'inhibiteur selon son mécanisme de combustion propre. La complexité du processus réactionnel d'ensemble, que l'on peut envisager selon les hypothèses actuellement admises pour la combustion de l'éthane, ne semblent en effet pas en rapport avec la relative simplicité de nos résultats expérimentaux. Ceux-ci n'apparaissent pas faire intervenir la nature de l'inhibiteur mis en jeu — en ce qui concerne l'influence des composés hydrogénés formés éventuellement pendant la combustion lente de celui-ci — dans le phénomène d'inhibition en cause, qui demeure exclusivement relatif au processus d'initiation du mécanisme de la réaction oxyde de carbone-oxygène.

Il demeure néanmoins indispensable de considérer que la réaction :



de capture des atomes d'oxygène par les molécules d'inhibiteur hydrocarboné initial (R représentant un radical hydrocarboné), entraîne une promotion de la réaction oxyde de carbone-oxygène.

Cet effet promoteur, inexistant lorsque l'inhibiteur utilisé n'est pas un composé hydrogéné, impose d'envisager, parallèlement à la réaction d'initiation que nous avons considérée, la participation des réactions « humides » à la cinétique de création des centres actifs de la réaction inhibée, responsables de la consommation — dans ces conditions, accélérée — de l'inhibiteur envisagé pendant la période d'induction précédant l'apparition de la flamme.

Cette étude a permis, vérifiant l'hypothèse proposée pour expliquer le phénomène des flammes à longs retards, d'interpréter d'une manière précise le mécanisme responsable de l'apparition de ce type particulier de flammes. Cette interprétation doit en conséquence pouvoir être sans doute étendue aux phénomènes analogues présentés par la plupart des composés hydrocarbonés inhibiteurs de la combustion de l'oxyde de carbone.

CHAPITRE IV

INHIBITION POUR LES MÉLANGES TRÈS FAIBLEMENT CONCENTRÉS EN ÉTHANE

Introduction

A l'encontre de la relative simplicité du phénomène d'inhibition mis en évidence dans le cas de concentrations élevées en inhibiteur, nous avons, dans l'étude sur l'inhibition de la combustion de l'oxyde de carbone par de très faibles quantités d'éthane, observé un phénomène complexe qui semble s'apparenter à la fois au phénomène d'inhibition à la paroi de la combustion de l'oxyde de carbone par le cyanogène mis en évidence en présence de très faibles quantités d'inhibiteur, et au phénomène — mentionné dans l'introduction de ce mémoire — permettant la mise en évidence des variations d'activité réactionnelle de la réaction oxyde de carbone-oxygène (8, 9, 10).

Nous n'examinerons dans le présent chapitre que les observations relatives au premier de ces deux aspects du phénomène.

Méthode expérimentale

Nous avons étudié cinq mélanges gazeux éthane-oxyde de carbone-air, préparés à partir de proportions variables d'un mélange éthane-air stoechiométrique et d'un mélange oxyde de carbone-air demi-stoechiométrique.

Nous avons fait varier le rapport de la concentration en oxyde de carbone à la concentration en éthane de 50 à 100, les différentes valeurs de ce rapport correspondant respectivement aux concentrations suivantes en éthane dans le mélange total :

$R = \frac{(\text{CO})}{(\text{C}_2\text{H}_6)}$	50	60	70	80	100
(C_2H_6)	0,314 %	0,263 %	0,227 %	0,2 %	0,162 %

Le protocole expérimental demeure identique à ce qu'il était lors de l'étude des mélanges de concentrations notables en inhibiteur. Nous avons toujours commencé nos expériences par les très basses pressions afin de limiter au maximum les causes d'erreur introduites par l'adsorption de l'éthane sur les parois du réacteur.

Description qualitative du phénomène

Travaillant dans un intervalle de températures compris entre 500°C et 600°C, correspondant au domaine de combustion en péninsule de l'oxyde de carbone, nous avons observé, suivant les conditions expérimentales de pression, des réactions explosives ou des réactions lentes.

La jauge différentielle de pression adaptée à notre appareil a permis de suivre l'évolution des réactions lentes par l'intermédiaire d'un enregistreur.

Un enregistrement est généralement constitué des parties suivantes (fig. 22) :

- une brusque perturbation de pression caractéristique de l'introduction du mélange gazeux dans l'enceinte réactionnelle, suivie d'une variation rapide de pression due à la dilatation des gaz ;
- une partie quasi-rectiligne de pente $d\Delta P/dt$ positive, relativement très faible ;
- une variation de pression plus ou moins importante suivie d'une partie rectiligne $d\Delta P/dt$ négative, puis d'une incurvation progressive dans le sens d'une atténuation de la variation de pression (fin de réaction).

L'interprétation de cet aspect d'un enregistrement sera envisagé dans la deuxième partie de ce mémoire, consacrée à l'étude cinétique de la réaction oxyde de carbone-oxygène.

Mais notons dès maintenant le rapprochement évident qui existe entre ces enregistrements et ceux observés par JAMES lors de ses travaux antérieurs sur le phénomène des flammes à longs retards classiques dans la combustion du cyanogène (6), les retards à l'explosion s'identifiant dans ce cas au temps de consommation totale de l'inhibiteur introduit dans le mélange gazeux.

Considérant la continuité existant entre les enregistrements effectués dans le domaine de flammes (fig. 22) et celui de réactions lentes, pour des pressions situées au voisinage immédiat et de part et d'autre de la deuxième limite d'explosion, nous avons pu calculer les retards à l'apparition des variations négatives de pression par la mesure des distances comprises entre l'introduction du mélange dans le réacteur et la variation de pression.

Dans ces conditions de concentrations très faibles en éthane et pour le domaine de températures que nous nous sommes fixés, on observe (fig. 23) :

— à très basses pressions :

Une importante diminution des retards à l'apparition des flammes lorsque l'on augmente la pression initiale d'introduction du mélange réactionnel, jusqu'à l'atteinte d'un minimum pour une valeur déterminée de cette pression.

— à basses pressions, au-delà du minimum :

Une augmentation plus ou moins accentuée des retards, ceux-ci passant d'une valeur très faible à une valeur importante sur un domaine restreint de pression du mélange réactionnel.

— à hautes pressions :

Selon la température d'expérience, deux cas ont été observés (fig. 24) :

1) à basses températures (θ_1) :

Le passage de la zone de flammes (apparaissant au bout de temps continûment croissant avec la pression), à une zone de réactions lentes à l'intérieur de laquelle il n'est plus possible de déceler le moindre effet lumineux, détermine l'apparition de la deuxième limite de la région de combustion en péninsule de l'oxyde de carbone.

Les retards de réactions lentes, pour des pressions croissantes et à température constante, apparaissent croître légèrement au-dessus de la deuxième limite, jusqu'à l'atteinte d'un maximum, avant de décroître ensuite très progressivement (fig. 23).

Pour des valeurs supérieures de pression, il a été possible dans certains cas d'observer le passage de la zone de réactions lentes à une zone de flammes instantanées (fig. 24).

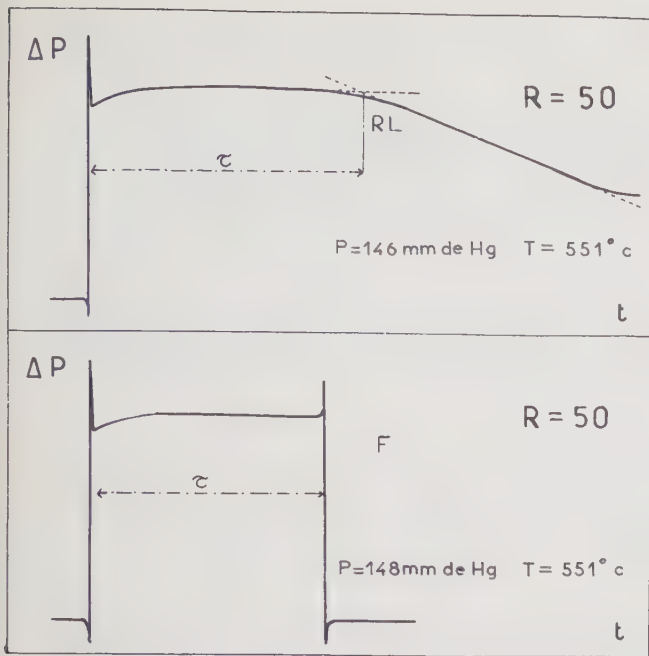


Fig. 22

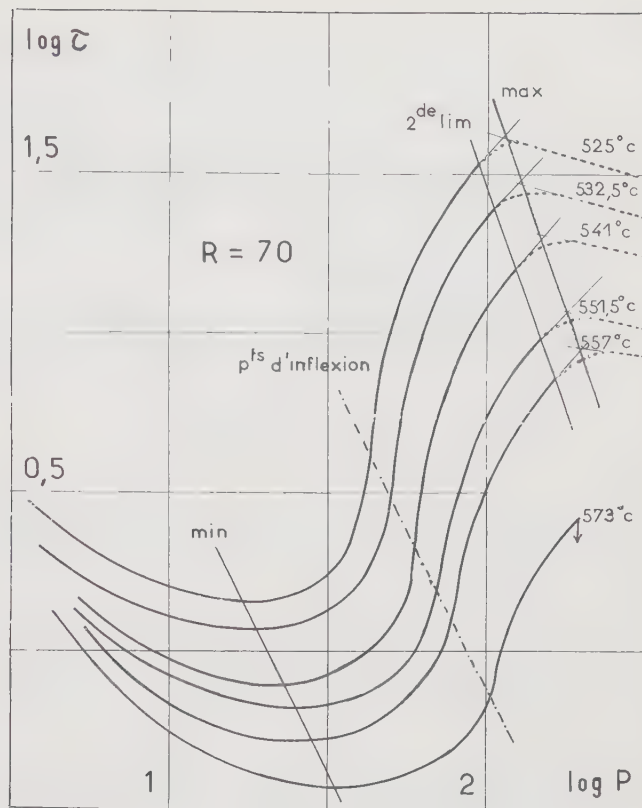


Fig. 23

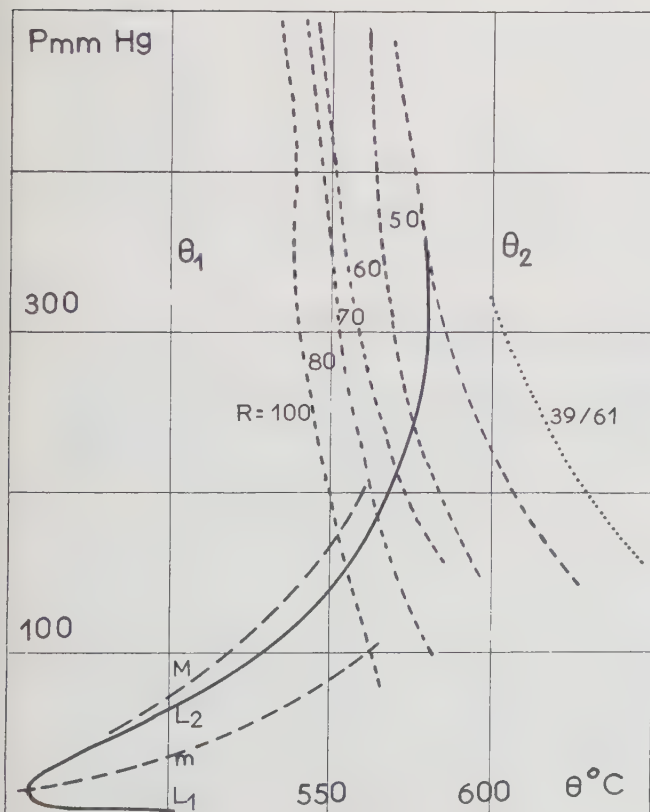


Fig. 24

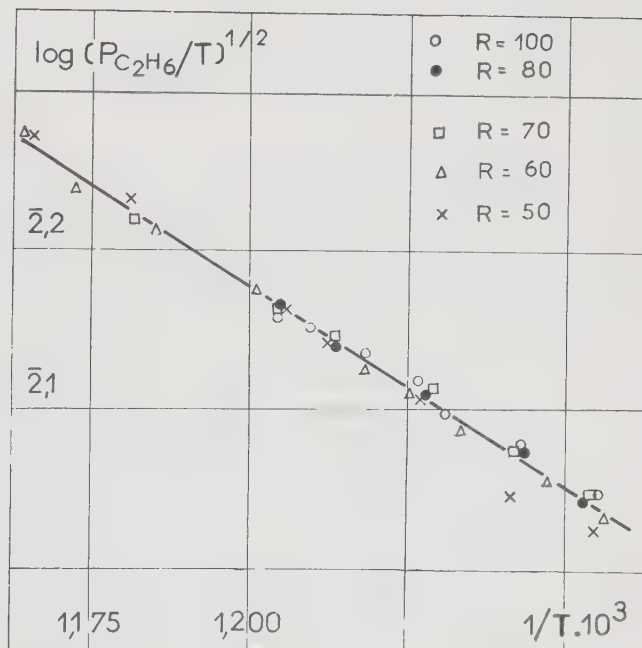


Fig. 25

Cette transition détermine une limite s'apparentant étroitement à la troisième limite classique des systèmes à trois limites d'explosion.

Cette observation constitue un fait assez surprenant si l'on considère la difficulté que l'on rencontre habituellement pour observer la troisième limite d'explosion du système oxyde de carbone-oxygène, située en principe à des pressions bien supérieures à la pression atmosphérique (57, 24).

Cette limite se déplace vers les températures élevées lorsque la concentration en éthane des mélanges augmente.

Nous reviendrons ultérieurement sur l'interprétation de ce phénomène, étude qui sera consacrée à la recherche des causes d'existence de cette limite, dans les conditions expérimentales de notre étude.

2) à hautes températures (θ_2) :

Quelle que soit la valeur de la pression d'introduction du mélange réactionnel, on observe toujours des flammes. Mais, à partir d'une valeur déterminée de la pression, les flammes dont les retards croissent continûment avec la pression, deviennent brusquement instantanées.

Cette observation est à rapprocher d'un fait analogue mis en évidence lors de l'étude du système chlorure de méthyle-hydrogène-air (10) ; le passage d'un type de flammes à l'autre détermine une limite qui a été récemment identifiée au prolongement de la troisième limite d'explosion du mélange oxyhydrique à l'intérieur du domaine de flammes.

Interprétation : phénomène hétérogène d'inhibition de la combustion explosive de l'oxyde de carbone par l'éthane.

Les courbes représentatives de la variation, selon l'expression logarithmique, du retard à l'explosion en fonction de la pression du mélange réactionnel, telle qu'elle vient d'être décrite, présentent une analogie évidente avec les courbes correspondantes établies lors de l'étude des mélanges cyanogène-oxyde de carbone-air très faiblement concentrés en inhibiteur. La variation accentuée des retards en fonction de la pression a été montrée être dans ce cas, rappelons-le, en relation avec la variation du recouvrement des parois de l'enceinte réactionnelle par l'inhibiteur, le passage par une valeur *importante et critique* du recouvrement, pour une valeur déterminée de la pression, conditionnant l'inhibition de la combustion explosive de l'oxyde de carbone.

Nous avons cherché à vérifier quantitativement cette analogie en ce qui concerne les mélanges éthane-oxyde de carbone-air très faiblement concentrés en éthane.

Opérant comme nous l'avons fait précédemment dans le cas des mélanges cyanogène-oxyde de carbone-air, nous avons calculé les pressions partielles d'éthane correspondant aux points d'inflexion des courbes de variation des retards (fig. 23). Nous avons pu constater que, poursuivant l'analogie, ces pressions sont identiques pour tous les mélanges, à une même température.

Cette observation faisant intervenir à nouveau une notion de pression critique d'éthane aux points d'inflexion, semble apporter au phénomène d'inhibition par l'éthane de la combustion explosive de l'oxyde de carbone une explication possible, par la notion du processus d'inhibition hétérogène : recouvrement critique des parois de l'enceinte réactionnelle par l'inhibiteur ; ce fait demeurant en accord avec notre conception concernant l'étape lente d'initiation de la réaction oxyde de carbone-oxygène, à savoir « l'activation » sur les parois de la molécule d'oxyde de carbone.

Comme dans le cas de l'inhibition de la combustion explosive de l'oxyde de carbone par le cyanogène, nous avons pu dégager par suite deux directions dans l'orientation de notre étude :

A) Exploitation quantitative de l'étape de chimisorption de l'éthane sur la silice

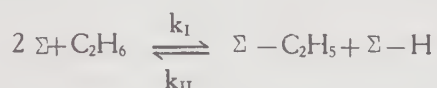
La notion de recouvrement critique des parois du réacteur par l'éthane nous a permis d'exploiter quantitativement l'étape de chimisorption de l'éthane sur le verre de silice.

De nombreux auteurs (58, 59, 60) ont montré que l'éthane avait un pouvoir de chimisorption relativement élevé sur des oxydes métalliques ou des métaux tels que le nickel, le fer, le tungstène. Il y a lieu de remarquer que les travaux cités en référence précédemment mettent en évidence que la chimisorption de l'éthane est dissociative (observation relative à une variation de l'adsorption en cause en fonction de la racine carrée de la pression partielle de l'éthane dans la phase gazeuse), faisant intervenir la rupture de la molécule polyatomique sur deux centres voisins de la surface, cette rupture s'effectuant sur une liaison C—H de la molécule.

On peut alors considérer le mécanisme suivant de la chimisorption de l'éthane sur le verre de silice constituant les parois du réacteur utilisé :



que l'on peut écrire sous la forme :



réaction d'équilibre dans laquelle Σ représente un site de la surface.

A l'équilibre, la fraction de surface recouverte par le composé chimisorbé s'exprime en fonction de la pression partielle du réactif dans la phase gazeuse, selon la relation (40) :

$$\theta = \frac{[k_{\text{I}}/k_{\text{II}}(\text{C}_2\text{H}_6)]^{1/2}}{[1 + k_{\text{I}}/k_{\text{II}}(\text{C}_2\text{H}_6)]^{1/2}} \quad (\text{IV-1})$$

dans laquelle :

- θ représente le recouvrement de la surface par l'éthane,
- k_{I} , k_{II} , les constantes d'adsorption et de désorption du composé chimisorbé, et
- (C_2H_6) , la quantité d'éthane gazeux en présence de la phase hétérogène.

Nous n'exposerons pas ici les raisons qui nous ont conduits à négliger la fraction de surface recouverte par l'oxyde de carbone devant celle recouverte par l'éthane, celles-ci ayant été discutées dans le cas entièrement analogue de l'inhibition à la paroi par le cyanogène de la réaction oxyde de carbone-oxygène. La relation (IV-1) résultant de cette simplification est en accord avec le fait que, quelle que soit la pression d'oxyde de carbone, la pression d'éthane paraît déterminante du phénomène de compétition.

La fraction de surface non recouverte par l'inhibiteur a pour valeur :

$$1 - \theta = \frac{1}{1 + [k_{\text{I}}/k_{\text{II}}(\text{C}_2\text{H}_6)]^{1/2}} \quad (\text{IV-2})$$

Des relations (IV-1) et (IV-2) se déduit le rapport de la fraction de surface recouverte à la fraction non recouverte par l'éthane. Ce rapport est égal à :

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = [k_{\text{I}}/k_{\text{II}}(\text{C}_2\text{H}_6)]^{1/2} \quad (\text{IV-3})$$

Le développement de cette relation, avec la mise en évidence des facteurs de température, nous a permis, par l'évaluation de la pente de la droite représentative de la fonction :

$$\log (P_{C_2H_6}/T)^{1/2} = f(1/T) \quad (\text{fig. 25})$$

de déterminer la différence des énergies d'activation E_{II} et E_I correspondant aux deux processus réversibles de la chimisorption dissociative de l'éthane sur le verre de silice, c'est-à-dire l'énergie de chimisorption.

Elle est égale à :

$$(E_{II} - E_I) = 24 \text{ Kcal/mole} \pm 2 \text{ Kcal/mole}$$

B) *Interprétation du phénomène d'inhibition à la paroi de la combustion explosive de l'oxyde de carbone*

Les constatations expérimentales concernant la dépendance de l'inhibition de la combustion explosive de l'oxyde de carbone en fonction d'un terme de recouvrement critique des parois de l'enceinte réactionnelle par l'éthane, sont entièrement analogues à celles qui avaient été faites dans le cas des mélanges oxyde de carbone-air inhibés par de très faibles quantités de cyanogène. Les conclusions relatives à l'interprétation de ce phénomène et au mécanisme qui lui correspond demeurent donc les mêmes dans les deux cas.

Notons que les résultats auxquels nous avons abouti nous permettent, à nouveau, de conclure en faveur d'un double processus d'inhibition de nature hétéro-homogène, de la combustion explosive de l'oxyde de carbone par l'éthane. Selon le même principe que celui que nous avons exposé dans le cas de l'inhibition par le cyanogène de cette combustion, la compétition de chimisorption entre l'inhibiteur et l'oxyde de carbone sur les parois de silice du réacteur conditionne l'importance de la réaction d'initiation hétérogène de la combustion de l'oxyde de carbone, c'est-à-dire, par suite, l'importance de la formation des atomes d'oxygène dans la phase gazeuse.

On comprend donc que l'inhibition en phase gazeuse homogène, par l'intermédiaire des réactions :



de « capture » des centres actifs de la réaction inhibée par les molécules d'éthane soit toujours directement fonction du phénomène d'inhibition à la paroi.

Conclusion

Il ressort de cette première partie de notre étude (61, 62, 63), que les phénomènes mis en évidence lors de l'inhibition de la combustion explosive de l'oxyde de carbone par le cyanogène et par l'éthane présentent entre eux une grande analogie ; la conception particulière du double processus d'inhibition, de nature hétéro-homogène, de la réaction oxyde de carbone-oxygène demeurant entièrement valable dans chacun des cas.

Cette étude a ainsi permis :

— de montrer que les conditions d'existence du phénomène des flammes à longs retards sont liées à une inhibition en phase gazeuse homogène, par « capture » des atomes d'oxygène

créés dans ces conditions, exclusivement par l'étape d'initiation de la réaction inhibée, en dépendance totale du phénomène d'inhibition à la paroi. La capture des atomes d'oxygène est accompagnée — dans le cas où l'inhibiteur envisagé est un composé hydrocarboné (ici l'éthane) — de la capture des radicaux hydroxyles (réaction 5), et des atomes d'hydrogène (réaction 6). Ces radicaux étant produits par la réaction primaire d'inhibition en phase homogène :



dont la vitesse est proportionnelle à la concentration en atomes d'oxygène, la réaction d'inhibition secondaire demeure donc entièrement dépendante de la vitesse d'initiation de la réaction inhibée ;

— de définir par suite le mécanisme responsable de l'apparition des flammes à longs retards ; l'identité observée des valeurs d'énergie d'activation applicables au terme correctif de la loi du phénomène en cause, en présence de cyanogène ou d'éthane, permettant de conclure affirmativement en faveur de l'étape réactionnelle d'initiation de la réaction oxyde de carbone-oxygène qu'il représente, à savoir l'activation sur la surface de silice de la molécule d'oxyde de carbone ;

— de valider l'application de la méthode d'étude cinétique qui a été déduite du phénomène précédent à la plupart des composés hydrocarbonés inhibiteurs de la combustion de l'oxyde de carbone ;

— de déterminer la chaleur de chimisorption de l'éthane sur la silice fondue transparente. Cette détermination a été effectuée de manière identique à celle qui nous a permis d'évaluer la chaleur de chimisorption du cyanogène sur une surface de même nature ; la méthode expérimentale qui a permis de mettre en évidence un tel effet nous apparaît en conséquence devoir trouver une application étendue dans l'étude des processus réactionnels d'initiation des réactions de combustion de haute température.

DEUXIÈME PARTIE

ÉTUDE CINÉTIQUE DE LA RÉACTION OXYDE DE CARBONE-OXYGÈNE PAR LES PROCESSUS D'INHIBITION DE CETTE RÉACTION EN PRÉSENCE DE TRÈS FAIBLES QUANTITÉS D'ÉTHANE

CHAPITRE PREMIER

INTRODUCTION

Nous venons de montrer, dans le précédent chapitre, que les processus d'inhibition de la combustion explosive de l'oxyde de carbone par le cyanogène et par l'éthane sont très analogues.

Néanmoins, considérant l'aspect de la variation des retards en fonction de la pression du mélange réactionnel (fig. 23), il y a lieu, ce qui n'avait pas été le cas pour les mélanges cyanogène-oxyde de carbone-air, de remarquer trois faits importants en ce qui concerne les mélanges éthane-oxyde de carbone-air très faiblement concentrés en éthane :

- l'apparition de la deuxième limite de combustion en péninsule de l'oxyde de carbone, au-dessus de laquelle les retards à l'apparition des variations de pression de réactions lentes croissent jusqu'à atteindre un maximum ;

- la variation importante des retards à l'apparition des flammes aux basses pressions ;

- l'existence d'une limite à hautes pressions, qui s'apparente à la troisième limite des systèmes à trois limites d'explosion.

Ces observations, témoignant d'une plus grande complexité du phénomène en cause, imposent d'envisager une dépendance de la variation observée des retards à l'explosion vis-à-vis, non plus exclusivement de la présence de l'inhibiteur au sein du mélange gazeux, mais surtout des caractéristiques propres de la réaction inhibée.

L'emploi de l'éthane, comme inhibiteur de la combustion explosive de l'oxyde de carbone, permet, ce que n'avait pas fait le cyanogène, *de faire apparaître les variations d'activité réactionnelle du système oxyde de carbone-oxygène*, par la variation des retards de réaction.

Dans le cas de l'inhibition par le cyanogène, la non-observation du processus de consommation du cyanogène en fonction de l'évolution de la réaction de combustion de l'oxyde de carbone, résulte de la chimisorption trop importante du cyanogène sur les parois de silice du réacteur ; celle-ci en effet conduit à l'observation, dans ces conditions, de retards à l'apparition des flammes beaucoup trop grands pour être mesurables : c'est ainsi que la température minimale d'expérience avait été dans ce cas limitée à 600°C.

CHAPITRE II

APPLICATION DE LA THÉORIE DES RÉACTIONS EN CHAINES AUX VARIATIONS D'ACTIVITÉ RÉACTIONNELLE DU SYSTÈME OXYDE DE CARBONE-OXYGÈNE

La théorie des réactions en chaînes rend compte des discontinuités du phénomène explosif et de l'existence des différentes limites d'explosion (64). Utilisant les relations qu'elle introduit habituellement, nous avons envisagé d'interpréter les variations d'activité réactionnelle observées.

Soit u_0 la vitesse de création des centres actifs par la réaction d'initiation, u_0 étant relié aux conditions physiques du système par l'expression classique d'une vitesse de réaction avec un ordre n et une énergie d'activation E , soit :

$$u_0 = k \cdot P^n \cdot \exp. (-E/RT) \quad (II-1)$$

Le nombre de centres actifs entrant en réaction se trouve multiplié par un certain facteur φ appelé facteur d'évolution du système, décomposable en deux parties : φ_p et φ_d , telles que le facteur promoteur φ_p (ramification des chaînes) concerne l'accroissement du nombre des centres actifs et le facteur inhibiteur φ_d (rupture des chaînes), la diminution de leur nombre par disparition aux parois ou en phase gazeuse.

On a ainsi :

$$\varphi = \varphi_p - \varphi_d \quad (II-2)$$

L'évolution dans le temps du nombre des centres actifs résultant de ces deux facteurs, c'est-à-dire la vitesse de la réaction, est donnée par la réaction classique de la théorie des réactions en chaînes :

$$V = \frac{u_0}{\varphi} (e^{\varphi t} - 1) \quad (II-3)$$

Les conditions d'explosion sont liées à l'obtention d'une valeur critique de cette vitesse et aux conditions thermiques du système.

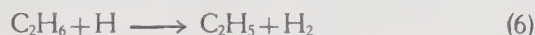
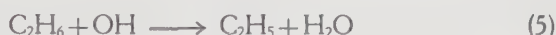
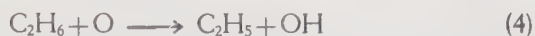
On conçoit que la variation, en fonction des variables expérimentales, des facteurs d'initiation et d'évolution conditionne la morphologie du domaine d'explosion à trois limites du système réactionnel (fig. 24).

Considérant une isotherme de la figure 24 : θ_1 , on peut envisager l'évolution des facteurs u_0 et φ de la manière suivante :

- u_0 croît continûment avec la pression ;
- l'évolution du facteur φ est plus complexe :
 - entre une pression nulle et la première limite se situe une croissance de φ depuis une valeur nulle jusqu'à une valeur suffisante pour conduire à l'explosion en L_1 ;

- suit une croissance simultanée de u_0 et φ , jusqu'en m ;
- à partir de m , on doit envisager une diminution de φ qui conduit à la deuxième limite à une valeur trop faible pour déclencher l'explosion ;
- poursuivant cette montée en pression, φ s'annule en M ;
- pour des valeurs supérieures de pression pour lesquelles φ demeure absent, la relation (II-3) implique le retour à la loi de variation de la vitesse u_0 dont doit dépendre l'apparition, pour une valeur critique, de la troisième limite d'explosion.

Cette présentation de la théorie est valable pour un système réactionnel simple, tel que la réaction oxyde de carbone-oxygène, évoluant selon son mécanisme propre et présentant, au moins en principe, les trois conditions critiques de pression. En présence d'un composant gazeux du mélange présentant une action inhibitrice (tel que l'éthane), l'ensemble des réactions de « capture » des centres actifs de la réaction inhibée : atomes d'oxygène et centres actifs créés par les réactions secondaires de la réaction inhibée, par les molécules d'inhibiteur :



représentatif d'une inhibition supplémentaire en phase gazeuse homogène de la combustion de l'oxyde de carbone par l'éthane, nécessite une modification du facteur φ d'évolution propre à la réaction oxyde de carbone-oxygène par l'adjonction d'un autre terme de rupture qui s'introduit dans le mécanisme de la réaction inhibée et influence considérablement l'évolution de sa vitesse, si l'on considère l'apparition et la variation parfois très importante des retards à l'explosion en fonction de la pression d'expérience, en présence de quantités, même très faibles, d'inhibiteur au sein du mélange gazeux.

C'est ainsi que, selon cette conception, nous avons explicité le facteur global Φ d'évolution pour la réaction oxyde de carbone-oxygène en présence d'éthane de la manière suivante :

$$\Phi = \varphi_p - \varphi_d - \varphi_i$$

φ_i représentant en conséquence le terme supplémentaire d'inhibition introduit dans la réaction d'oxydation du composé inhibé, qui concerne la destruction des centres actifs de la réaction de combustion « humide » de l'oxyde de carbone, par réaction avec les molécules d'inhibiteur.

Il en résulte que l'expression (II-3) de l'accroissement du nombre des centres actifs en présence d'inhibiteur, c'est-à-dire la vitesse de la réaction oxyde de carbone-oxygène dans ces conditions, devient :

$$V = \frac{u_0}{\Phi} (e^{\Phi t} - 1) \quad (II-5)$$

relation que nous envisagerons ultérieurement sous une forme simplifiée.

LE DOMAINE DE RÉACTIONS LENTES AU-DESSUS DE LA DEUXIÈME LIMITE

Principe de l'étude

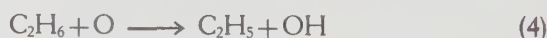
Comme nous l'avons signalé au cours de la description qualitative du phénomène dans la première partie de cette étude, nous avons effectué des enregistrements de variations de pression se produisant durant la réaction, pour des conditions expérimentales situées dans le domaine de réactions lentes.

Nous ne rappellerons pas ici l'aspect d'un enregistrement, dont les diverses parties ont fait précédemment l'objet d'une description détaillée.

Nous avons vu qu'il existe un rapprochement évident entre ces enregistrements et ceux observés sur le phénomène des flammes à longs retards classiques ; les retards à l'explosion s'identifiant dans ce cas au temps de consommation de l'inhibiteur introduit dans le mélange gazeux.

En conséquence, nous avons assimilé l'intervalle de temps séparant l'introduction du mélange gazeux dans le réacteur de la variation de pression, au temps de disparition de l'éthane.

Dans les conditions expérimentales présentes qui permettent l'observation, par la variation des retards de réaction, des variations d'activité réactionnelle du système oxyde de carbone-oxygène, donc des variations du facteur d'évolution de cette réaction, l'inhibition en phase gazeuse apportée par l'éthane, par l'intermédiaire de la réaction :



doit procéder de la « capture » des atomes d'oxygène créés non seulement par la réaction d'initiation de la combustion de l'oxyde de carbone (ce qui est le cas dans le phénomène des flammes à longs retards), mais également par les réactions consécutives de propagation et ramification de chaînes du système considéré.

Ceci conduit à penser que la variation observée des retards de réaction doit s'effectuer par suite en sens inverse de l'évolution du facteur d'évolution propre à la réaction oxyde de carbone-oxygène.

C'est ainsi qu'il est logique de penser que l'interruption du phénomène explosif correspond à l'annulation du facteur d'évolution φ ou, du moins, à l'atteinte par celui-ci d'une valeur suffisamment faible pour :

- 1) ne pouvoir déclencher l'explosion ;
- 2) être susceptible de s'annuler réellement au voisinage immédiat des maximums des courbes de variations de retards.

Ainsi, l'effet inhibiteur « momentané » apporté par l'éthane ayant disparu au bout du temps τ (c'est-à-dire, la consommation de celui-ci étant pratiquement achevée quand se produit la réaction lente), il en résulte que, dans la partie de l'enregistrement postérieure à la variation de pression, la réaction oxyde de carbone-oxygène retrouve des conditions de développement sensiblement autonome, à savoir une évolution fonction à la fois de la vitesse de sa réaction d'initiation, et de celle des réactions « humides » intervenant dans le mécanisme de combustion de l'oxyde de carbone en présence de composés hydrogénés, puisque le facteur $\varphi = \varphi_p - \varphi_d$ est nul dans ces conditions.

La partie rectiligne postérieure au début de réaction lente doit alors directement représenter cette vitesse résultante par sa pente $d\Delta P/dt$.

La représentation logarithmique de la variation de ces pentes : $d\Delta P/dt$ en fonction de la pression, à température constante, doit nous fournir l'ordre apparent du processus réactionnel en cause (fig. 26) ; on observe la relation :

$$d\Delta P/dt = k \cdot P^{1,5}$$

De même, la variation avec la température du logarithme de $d\Delta P/dt$, à pression constante (fig. 26), nous permet d'atteindre la valeur de l'énergie d'activation attribuable à la vitesse de la réaction dans ces conditions ; cette valeur est la suivante :

$$E = 59 \text{ Kcal/mole} \pm 2 \text{ Kcal/mole}$$

Interprétation : formulation théorique de la vitesse U de consommation de l'oxyde de carbone dans des conditions de facteur φ d'évolution nul, et justification des résultats expérimentaux.

Pour ces conditions mêmes d'étude, nous avons vu qu'il a été possible de mettre en évidence l'importance de la réaction de chimisorption préférentielle de l'éthane sur la surface de silice. L'influence de cette chimisorption, pour des pressions supérieures à celles correspondant au recouvrement critique des parois par l'inhibiteur, apparaît prédominante en ce qui concerne la réaction initiale « d'activation » de la molécule d'oxyde de carbone.

En conséquence, compte tenu, dans ces conditions, d'un recouvrement sans doute important de la surface du réacteur par l'éthane, la quantité d'oxyde de carbone « activé » à la paroi peut s'exprimer de la manière suivante :

$$(CO^*) = (CO) \cdot (1 - \theta_{C_2H_6}) \quad (III-2)$$

relation classique (65) exprimant que la quantité d'oxyde de carbone « activé » (à la paroi) est proportionnelle à la pression partielle d'oxyde de carbone dans la phase gazeuse et à la fraction de surface non recouverte par le composé au plus grand pouvoir de chimisorption : l'éthane.

La relation :

$$1 - \theta_{C_2H_6} = \frac{1}{1 + [k_I/k_{II}(C_2H_6)]^{1/2}}$$

que nous avons mise en évidence dans le précédent chapitre pour la quantité $(1 - \theta_{C_2H_6})$ conduit à écrire ainsi la quantité (CO^*) :

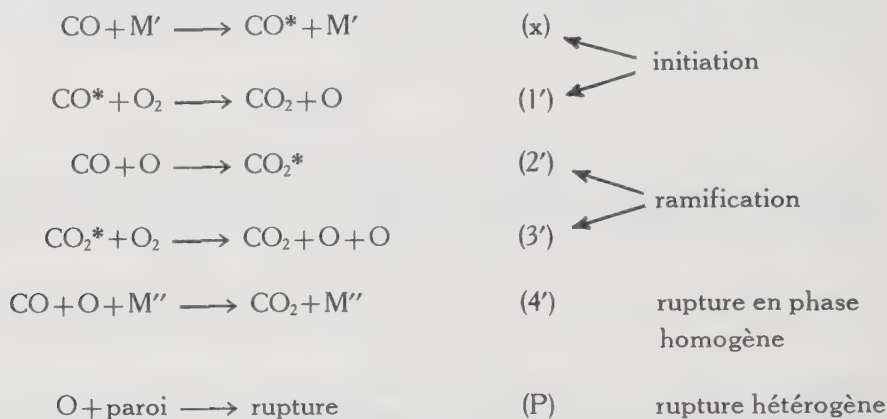
$$(CO^*) = \frac{k_x(CO)}{1 + [k_I/k_{II}(C_2H_6)]^{1/2}} \quad (III-3)$$

k_x représentant la « constante de vitesse de la réaction d'activation » de la molécule d'oxyde de carbone.

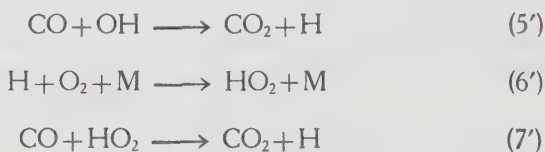
Le recouvrement, important dans ces conditions, des parois du réacteur par l'éthane peut nous permettre de négliger l'unité devant le terme $[k_I/k_{II}(\text{C}_2\text{H}_6)]^{1/2}$; il vient :

$$(\text{CO}^*) = \frac{k_x(\text{CO})}{[k_I/k_{II}(\text{C}_2\text{H}_6)]^{1/2}} \quad (\text{III-4})$$

Le mécanisme en chaînes que nous avons considéré pour la réaction de combustion de l'oxyde de carbone est classique :



dans lequel : M' représente un facteur hétérogène et M'' une molécule quelconque de la phase gazeuse (autre que la molécule d'oxygène); mécanisme fondamental auquel viennent s'adjoindre les réactions de combustion « humide » suivantes :



en conséquence de la production des radicaux hydroxyles résultant de la présence de l'éthane.

Selon ce mécanisme, la vitesse U de consommation de l'oxyde de carbone dans des conditions expérimentales de facteur d'évolution φ nul, est la suivante :

$$U = u_0 + k_5'(\text{CO})(\text{OH}) + k_7'(\text{CO})(\text{HO}_2) \quad (\text{III-5})$$

Envisageons séparément chacun des termes de cette expression :

1° u_0

La véritable réaction d'initiation des chaînes réactionnelles est la réaction (1') entre les molécules d'oxyde de carbone « activé » et les molécules d'oxygène; la vitesse de cette réaction s'exprime selon la relation :

$$u_0 = k_{1'}(\text{CO}^*)(\text{O}_2) \quad (\text{III-6})$$

Remplaçant alors la quantité (CO*) par sa valeur donnée par la relation (III-4) nous obtenons :

$$u_0 = \frac{k_1' k_x (\text{CO}) (\text{O}_2)}{[k_1/k_{11}(\text{C}_2\text{H}_6)]^{1/2}} \quad (\text{III-7})$$

$$2^\circ \quad k_5' (\text{CO}) (\text{OH})$$

— Le calcul de la concentration en radicaux hydroxyles par la méthode de l'état quasi-stationnaire conduit à l'expression :

$$\frac{d(\text{OH})}{dt} = k_4(\text{C}_2\text{H}_6) (\text{O}) - k_5'(\text{CO}) (\text{OH}) + k_7'(\text{CO}) (\text{HO}_2) - k_5(\text{C}_2\text{H}_6) (\text{OH}) = 0 \quad (\text{III-8})$$

En tenant compte de la concentration stationnaire en radicaux (HO₂) :

$$(\text{HO}_2) = \frac{k_6'}{k_7'} \frac{(\text{H}) (\text{O}_2) (\text{M})}{(\text{CO})} \quad (\text{III-9})$$

il vient, pour la concentration en radicaux (OH) :

$$(\text{OH}) = \frac{k_4(\text{C}_2\text{H}_6) (\text{O}) + k_6'(\text{H}) (\text{O}_2) (\text{M})}{k_5'(\text{CO}) + k_5(\text{C}_2\text{H}_6)} \quad (\text{III-10})$$

— Par ailleurs, la concentration stationnaire en atomes d'hydrogène pendant le cours de la réaction, s'exprime ainsi :

$$(\text{H}) = \frac{k_5'(\text{CO}) (\text{OH})}{k_6'(\text{O}_2) (\text{M}) + k_6(\text{C}_2\text{H}_6)} \quad (\text{III-11})$$

relation qui se réduit à :

$$(\text{H}) = \frac{k_5'(\text{CO}) (\text{OH})}{k_6'(\text{O}_2) (\text{M})} \quad (\text{III-12})$$

si l'on se réfère à notre discussion antérieure concernant la compétition de réaction pour l'atome d'hydrogène en faveur de la réaction 6', discussion que nous avons envisagée au cours de l'étude des mélanges oxyde de carbone-air notablement concentrés en éthane.

Il vient en conséquence pour la concentration stationnaire en radicaux hydroxyles :

$$(\text{OH}) = \frac{k_4(\text{C}_2\text{H}_6) (\text{O}) + k_5'(\text{CO}) (\text{OH})}{k_5'(\text{CO}) + k_5(\text{C}_2\text{H}_6)} \quad (\text{III-13})$$

soit :

$$(\text{OH}) = \frac{k_4}{k_5} (\text{O}) \quad (\text{III-14})$$

Dans les conditions expérimentales du facteur d'évolution φ nul, la concentration stationnaire en oxygène atomique est la suivante :

$$(\text{O}) = \frac{k_1'(\text{CO}^*) (\text{O}_2)}{k_4(\text{C}_2\text{H}_6)} = \frac{k_1' k_x (\text{CO}) (\text{O}_2)}{[k_1/k_{11}(\text{C}_2\text{H}_6)]^{1/2} \cdot k_4(\text{C}_2\text{H}_6)} \quad (\text{III-15})$$

La vitesse de la réaction 5' : $k_{5'}(\text{CO})(\text{OH})$ s'identifie donc à l'expression :

$$k_{5'}(\text{CO})(\text{OH}) = \frac{k_{5'} k_{1'} k_x (\text{CO})^2 (\text{O}_2)}{k_5 (\text{C}_2\text{H}_6) [k_1/k_{11}(\text{C}_2\text{H}_6)]^{1/2}} \quad (\text{III-16})$$

3° $k_{7'}(\text{CO})(\text{HO}_2)$

Introduisant l'expression (III-12) pour la concentration en atomes d'hydrogène dans l'expression (III-9) pour la concentration en radicaux HO_2 , il vient :

$$(\text{HO}_2) = \frac{k_{6'} (\text{O}_2) (\text{M})}{k_{7'} (\text{CO})} \cdot \frac{k_{5'}(\text{CO})(\text{OH})}{k_{6'}(\text{O}_2) (\text{M}) + k_6(\text{C}_2\text{H}_6)} \quad (\text{III-17})$$

Selon un principe identique à celui indiqué précédemment, nous sommes conduits à négliger le terme $k_6(\text{C}_2\text{H}_6)$ devant $k_{6'}(\text{O}_2) (\text{M})$. Il vient alors pour (HO_2) :

$$(\text{HO}_2) = \frac{k_{5'}}{k_{7'}} (\text{OH}) \quad (\text{III-18})$$

La vitesse de la réaction 7' : $k_{7'}(\text{CO})(\text{HO}_2)$ s'écrit donc de la même manière que celle de la réaction 5', soit :

$$k_{7'}(\text{CO})(\text{HO}_2) = \frac{k_{5'} k_{1'} k_x (\text{CO})^2 (\text{O}_2)}{k_5 (\text{C}_2\text{H}_6) [k_1/k_{11}(\text{C}_2\text{H}_6)]^{1/2}} \quad (\text{III-19})$$

Considérons à nouveau l'expression de la vitesse d'évolution U de la réaction oxyde de carbone-oxygène, telle qu'elle a été définie plus haut ; elle devient :

$$U = \frac{k_{1'} k_x (\text{CO}) (\text{O}_2)}{[k_1/k_{11}(\text{C}_2\text{H}_6)]^{1/2}} \cdot \left[1 + 2 \frac{k_{5'} (\text{CO})}{k_5 (\text{C}_2\text{H}_6)} \right] \quad (\text{III-20})$$

En ce qui concerne les mélanges étudiés, le rapport R de la concentration en oxyde de carbone à la concentration en éthane présente des valeurs importantes ; de plus, nous avons vu que les facteurs de vitesse $k_{5'}$ et k_5 sont très analogues. Il vient donc, en conséquence de ces observations, que le facteur :

$$2 \frac{k_{5'} (\text{CO})}{k_5 (\text{C}_2\text{H}_6)}$$

est grand devant 1, ce qui permet de négliger l'unité dans l'expression (III.20) ci-dessus mise en évidence, qui témoigne par suite de l'importance des réactions humides dans le mécanisme. Cette relation est représentative d'une vitesse de réaction d'ordre 1,5 à rapprocher de l'expression (III-1) de cette vitesse déterminée expérimentalement.

L'énergie d'activation égale à 59 Kcal/mole représente alors une somme algébrique d'énergies d'activation d'étapes élémentaires telle que :

$$E = E_{1'} + E_x - 1/2(E_I - E_{II}) + E_{5'} - E_5 = 59 \text{ Kcal/mole} \pm 2 \text{ Kcal/mole}$$

On voit que l'expression de la vitesse de la réaction oxyde de carbone-oxygène : U , telle qu'elle vient d'être mise en évidence, rend compte d'une manière satisfaisante des résultats expé-

rimentaux ; elle fait intervenir un terme en relation avec le recouvrement des parois par l'inhibiteur et apparaît ainsi en être toujours directement fonction, même lorsque l'évolution de la réaction globale a conduit à l'élimination, dans le mécanisme réactionnel, de l'effet inhibiteur apporté par l'éthane en *phase gazeuse* (instant correspondant aux variations de pression des enregistrements de réactions lentes).

Cette observation, à priori surprenante, peut cependant trouver une explication dans le fait que les conditions physico-chimiques du système, favorables à la disparition de l'éthane par réaction en phase gazeuse avec les centres actifs de la réaction de combustion de l'oxyde de carbone, ne sont peut-être pas suffisantes pour permettre la désorption rapide des molécules d'inhibiteur chimisorbées sur la surface de silice, préalable à la consommation ultérieure de l'éthane selon son mécanisme de combustion propre.

CHAPITRE IV

RECHERCHE DE LA VITESSE DE LA RÉACTION DE COMBUSTION DE L'OXYDE DE CARBONE AUX MAXIMUMS DES COURBES DE RETARDS : $\log \tau = f(\log P)$ (DOMAINE DE RÉACTIONS LENTES)

Principe et théorie

Le passage des courbes de variations de retards par un maximum, pour une valeur déterminée de la pression du mélange réactionnel, représente la résultante de deux processus cinétiques; considérant les montées en pression au-delà des minimums :

— l'évolution de la réaction pendant la période d'induction est conditionnée avant tout par celle du facteur d'évolution φ . Celui-ci décroît, quand la pression initiale du mélange augmente à partir de la pression correspondant au minimum, jusqu'à l'atteinte d'une pression déterminée pour laquelle il s'annule : *les retards de réaction augmentent*.

— la vitesse de la réaction procède ensuite pour des pressions plus élevées exclusivement de l'étape d'initiation et des réactions « humides » de la combustion de l'oxyde de carbone; l'accroissement des vitesses de ces réactions, en fonction des conditions expérimentales de pression, se traduit par une *décroissance des retards de réaction*.

La conséquence de ces conceptions est que *le lieu des maximums des courbes de retards correspond sans doute au lieu d'annulation du facteur φ* .

Par suite, nous avons estimé que ce lieu réunissait les conditions d'exploitation, par les retards de réaction, de la vitesse de combustion de l'oxyde de carbone en l'absence de ramification.

Envisageons la théorie selon laquelle peut être effectuée cette recherche : le retard à l'apparition de la flamme ou de la variation de pression dans les enregistrements de réactions lentes, correspondant toujours au temps de consommation de l'inhibiteur, est proportionnel à la vitesse d'évolution de la réaction pendant ce temps, soit :

$$\tau = \frac{(C_2H_6)}{W}$$

relation dans laquelle W représente la vitesse globale d'évolution de la réaction, et (C_2H_6) , la quantité d'inhibiteur mise en jeu.

Considérons l'expression de cette vitesse :

Nous avons vu que la vitesse résultante d'apparition des centres actifs de la réaction en chaînes oxyde de carbone-oxygène est donnée par :

$$V = \frac{u_0}{\Phi} (e^{\Phi t} - 1) \quad (II-5)$$

ou :

$$V = \frac{u_0}{\varphi_p - \varphi_d - \varphi_i} (e^{(\varphi_p - \varphi_d - \varphi_i)t} - 1) \quad (\text{IV-1})$$

expression que l'on peut écrire sous la forme :

$$V = \frac{u_0}{\varphi_p - \varphi_d - \varphi_i} (e^{-(\varphi_i + \varphi_d - \varphi_p)t} - 1) \quad (\text{IV-2})$$

ou encore :

$$V = \frac{u_0}{\varphi_p - \varphi_d - \varphi_i} \left[\frac{1}{e^{(\varphi_i + \varphi_d - \varphi_p)t}} - 1 \right] \quad (\text{IV-2})$$

Le fait que la variation exponentielle de la vitesse observée par enregistrements de variations de pression en fonction du temps ne nous soit jamais apparue dans ces conditions, peut s'expliquer par le fait que l'expression de cette vitesse doit se réduire à :

$$V = \frac{u_0}{\varphi_i - (\varphi_p - \varphi_d)} \quad (\text{IV-4})$$

par suite de la valeur apparemment importante du terme Φ (résultant de celle de φ_i) qui permet de considérer comme négligeable à tout instant le terme :

$$\frac{1}{e^{(\varphi_i - (\varphi_p - \varphi_d))t}} \quad (\text{IV-5})$$

En d'autres termes, le facteur supplémentaire φ_i , dans l'expression du facteur d'évolution, contribue, par l'importance de l'inhibition qu'il représente, à attribuer une valeur négative au facteur résultant Φ .

Dans le cas présent où nous travaillons au-delà de la deuxième limite, et plus particulièrement sur les maximums des courbes de retards, le facteur $(\varphi_p - \varphi_d)$ d'évolution propre à la réaction oxyde de carbone-oxygène est nul ; il vient donc, pour la vitesse de création des centres actifs :

$$V = \frac{u_0}{\varphi_i} \quad (\text{IV-6})$$

En ce qui concerne l'expression de la vitesse W d'évolution de la réaction, il y a lieu de penser que, pendant le temps τ , elle s'identifie à la vitesse de disparition de l'éthane par réaction de celui-ci avec les atomes d'oxygène, les radicaux hydroxyles et les atomes d'hydrogène ; la concentration en atomes d'oxygène est proportionnelle à leur vitesse de création (relation IV-6) ; les concentrations en radicaux OH et en atomes H sont par ailleurs proportionnelles à la concentration en oxygène atomique, puisque ceux-ci sont créés directement à partir de la réaction d'inhibition :



Il vient donc pour la vitesse W :

$$W = \frac{u_0}{\varphi_i} (\text{C}_2\text{H}_6) \quad (\text{IV-7})$$

Et, en conséquence, pour le retard de réaction :

$$\tau = \frac{(C_2H_6)}{\frac{u_0}{\varphi_i} (C_2H_6)} \quad (IV-8)$$

Etude quantitative des résultats expérimentaux

La position des maximums des courbes de retards, dans le diagramme représentatif de la variation $P = f(\theta)$ (fig. 24), correspond à des pressions d'oxygène et d'oxyde de carbone constantes intermélanges, pour une même température, c'est-à-dire à une vitesse u_0 constante pour la réaction d'initiation du système considéré ; cette position est *identique* à l'échelle macroscopique, pour tous les mélanges étudiés, par suite des très faibles concentrations en éthane des mélanges.

Partant de cette observation, nous avons tenté d'exploiter la relation (IV-8) aux maximums observés : nous avons étudié la variation logarithmique du retard à l'apparition des variations de pression dans les enregistrements, en fonction de la pression partielle d'éthane, à température constante et pour tous les mélanges étudiés ; nous avons obtenu une droite de pente 1,5 (fig. 27) répondant à la fonction :

$$\tau = k \cdot (P_{C_2H_6})^{1,5} \quad (IV-9)$$

Si nous introduisons dans l'expression du retard à l'explosion cet ordre 1,5, applicable à la pression partielle d'éthane, en tenant compte de la valeur déterminée dans le paragraphe précédent pour u_0 (III-7), c'est-à-dire en supposant toujours que le facteur φ est nul aux maximums des courbes de retards, cette relation devient, aux constantes de vitesse près :

$$\tau = \frac{(C_2H_6)}{\frac{(CO)(O_2)}{(C_2H_6)^{1/2}} \cdot \frac{(C_2H_6)}{(C_2H_6)}} = k \cdot P^{-1/2} \quad (IV-10)$$

Pour un même mélange, la variation du logarithme de la quantité

$$\frac{P_{CO}}{T} \cdot \frac{P_{O_2}}{T} \cdot \left[\frac{P_{C_2H_6}}{T} \right]^{1,5}$$

en fonction de l'inverse de la température absolue, le long des maximums, est une droite de pente $E \log e/R$ (fig. 28) ; ceci nous a conduits à déterminer l'énergie d'activation du processus, égale à 55 Kcal/mole $\pm$ 1 Kcal/mole. Le facteur constant correspondant se déduit immédiatement de ces résultats :

$$k = 2 \cdot 10^{11} \cdot \text{lit.}^{1/2} \cdot \text{mole}^{-1/2} \cdot \text{sec}^{-1}$$

valeur identique intermélanges.

En conclusion, il ressort de cette étude que le terme φ_i doit être représenté par (C_2H_6) : pression partielle d'éthane à la puissance 1.

Afin d'établir la signification du terme φ_i et de connaître les processus réactionnels représentés par l'énergie d'activation égale à 55 Kcal/mole dans l'expression de la vitesse de la réaction, nous avons étudié le détail du mécanisme.

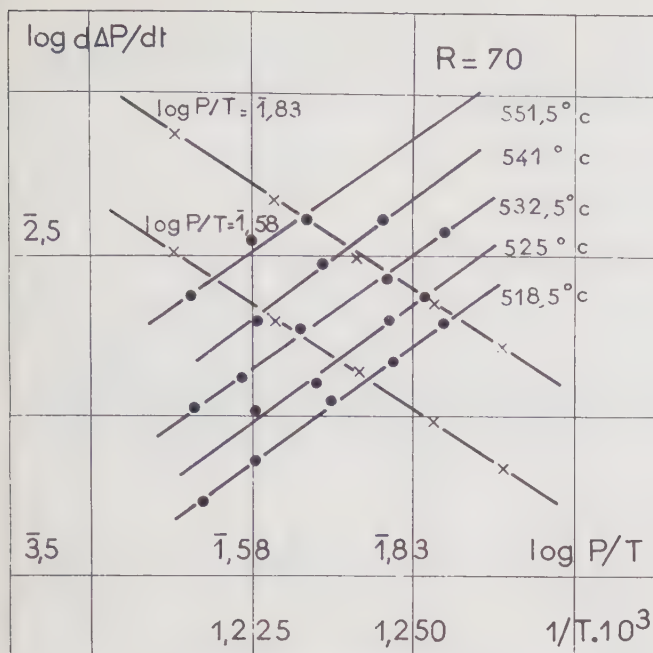


Fig. 26

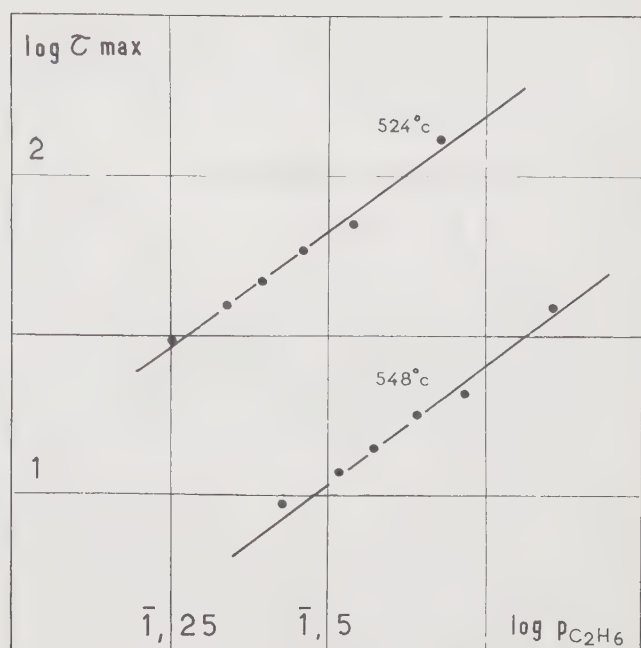


Fig. 27

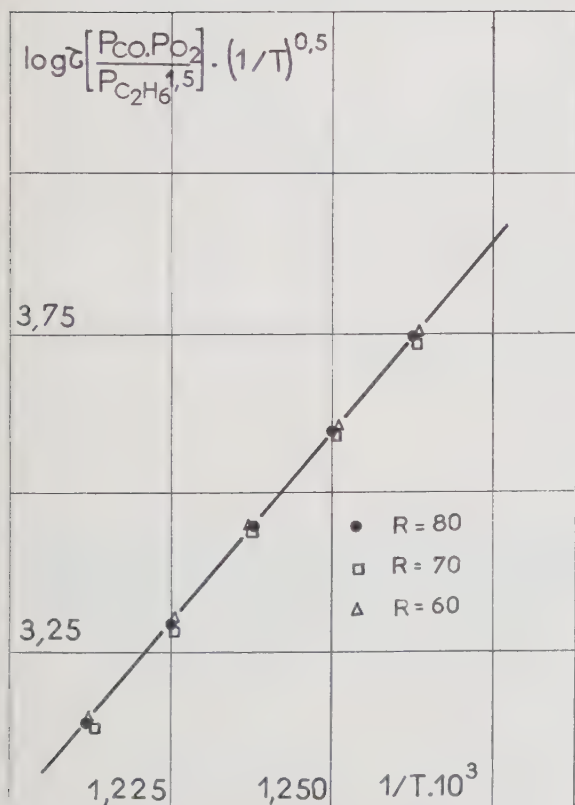


Fig. 28

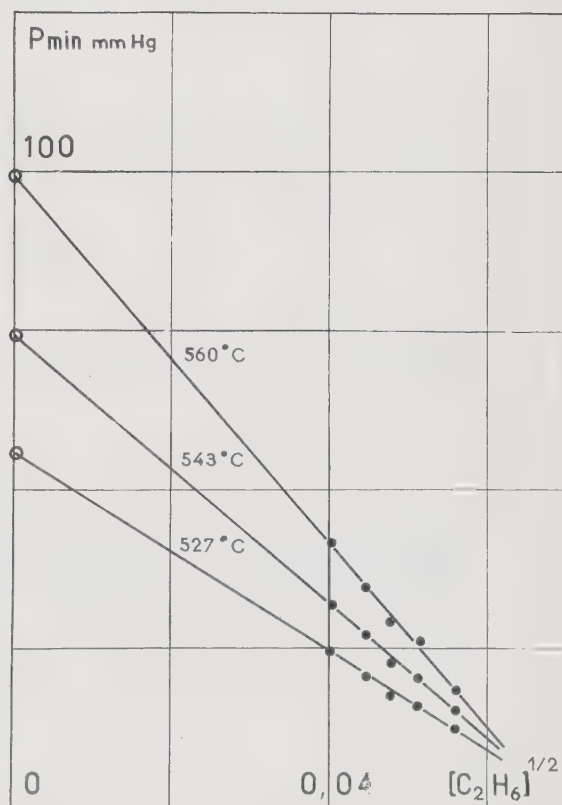
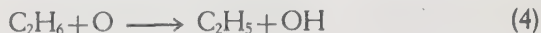


Fig. 29

Considérons le schéma réactionnel précédemment exposé, relatif à la combustion de l'oxyde de carbone ; nous devons le compléter, en présence d'inhibiteur au sein du mélange gazeux, par les réactions :



d'inhibition en phase gazeuse, résultant de la présence de l'éthane dans le mélange réactionnel.

La vitesse d'évolution de la réaction pendant le temps de consommation de l'inhibiteur, s'identifie à la somme des vitesses des réactions (4), (5) et (6) de capture par les molécules d'éthane des centres actifs créés par la réaction oxyde de carbone-oxygène en présence d'inhibiteur :

$$W = k_4(\text{C}_2\text{H}_6)(\text{O}) + k_5(\text{C}_2\text{H}_6)(\text{OH}) + k_6(\text{C}_2\text{H}_6)(\text{H}) \quad (\text{IV}-11)$$

Nous avons vu, dans le précédent paragraphe, que la concentration en radicaux OH s'exprime de la manière suivante :

$$(\text{OH}) = \frac{k_4}{k_5} (\text{O}) \quad (\text{III}-14)$$

Il vient donc :

$$k_5(\text{C}_2\text{H}_6)(\text{OH}) = k_4(\text{C}_2\text{H}_6)(\text{O}) \quad (\text{IV}-12)$$

D'autre part, la concentration en atomes d'hydrogène s'exprime, nous l'avons vu, ainsi :

$$(\text{H}) = \frac{k_5'(\text{CO})(\text{OH})}{k_6'(\text{O}_2)(\text{M}) + k_6(\text{C}_2\text{H}_6)} \quad (\text{III}-11)$$

Or, la relation (III-10) pour la concentration en radicaux OH peut se réduire à :

$$(\text{OH}) = \frac{k_4(\text{C}_2\text{H}_6)(\text{O}) + k_6'(\text{H})(\text{O}_2)(\text{M})}{k_5'(\text{CO})} \quad (\text{IV}-13)$$

si l'on considère que les très faibles concentrations en éthane des mélanges, relativement aux concentrations en oxyde de carbone, jointes au fait que les vitesses des réactions :



sont sensiblement égales (AVRAMENKO a trouvé une énergie d'activation de 7 Kcal/mole pour la réaction (5') (66), et une énergie d'activation de 5,5 Kcal/mole pour la réaction (5) (67)), permettent de considérer comme négligeable le terme $k_5(\text{C}_2\text{H}_6)$ devant le terme $k_5'(\text{CO})$ dans les conditions de l'étude.

Il s'ensuit que l'expression (III-11) devient :

$$(\text{H}) = \frac{k_4}{k_6} (\text{O}) \quad (\text{IV}-14)$$

d'où :

$$k_6(C_2H_6)(H) = k_4(C_2H_6)(O) \quad (IV-15)$$

La vitesse W envisagée ci-dessus s'écrit par suite :

$$W = 3 k_4(C_2H_6)(O) \quad (IV-16)$$

Les relations (III-15) et (IV-14) font apparaître une proportionnalité directe entre les concentrations en radicaux OH ou en atomes d'hydrogène et les concentrations en oxygène atomique. Ce fait était aisément prévisible ; en effet, les réactions de combustion « humide » — et, par suite, les réactions (5) et (6) d'inhibition secondaire en phase homogène — sont entièrement dépendantes de la réaction (4) d'inhibition en phase homogène, (compte tenu des conditions d'impossibilités d'existence d'un processus en chaîne ramifié) :



donc de la concentration en atomes d'oxygène.

Tenant compte de l'expression (III-16) pour cette concentration, nous obtenons :

$$W = 3 \frac{k_1' k_x(CO)(O_2)}{[k_I/k_{II}(C_2H_6)]^{1/2}} \quad (IV-17)$$

vitesse qui, par sa formulation cinétique, s'identifie à celle de la réaction d'initiation de la réaction oxyde de carbone-oxygène : u_0 . Le facteur 3 intervenant dans cette expression témoigne de la participation des réactions humides dans le mécanisme envisagé. Cette vitesse, d'ordre 1,5, rend compte par suite de nos résultats expérimentaux (relation IV-10).

La relation (IV-17) a été établie en fonction d'une expression pour la quantité (CO^*) différente de celle que l'on peut calculer en appliquant la méthode de l'état stationnaire au schéma envisagé, utilisé lors de l'étude des mélanges éthane-oxyde de carbone-air de concentrations notables en inhibiteur pour la mise en évidence du terme correctif de la loi du phénomène à longs retards.

L'expression représentative de la quantité (CO^*) est en effet :

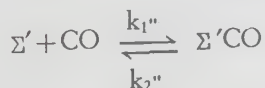
$$(CO^*) = \frac{k_x(CO)}{[k_I/k_{II}(C_2H_6)]^{1/2}} \quad (III-4)$$

au lieu de :

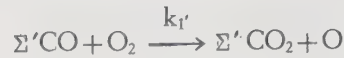
$$(CO^*) = \frac{k_x(CO)}{k_1'(O_2)} \quad (IV-18)$$

En vue d'interpréter la divergence existant entre ces deux relations, nous avons envisagé de parfaire notre conception de « l'activation hétérogène » de l'oxyde de carbone en supposant la chimisorption de celui-ci sur les parois de silice du réacteur :

Nous écrirons cette chimisorption :



la réaction d'initiation pouvant alors s'écrire selon le processus suivant d'oxydation hétérogène :



avec désorption ultérieure de l'anhydride carbonique.

(Σ') représentant la concentration en sites actifs de la surface permettant l'adsorption de l'oxyde de carbone, doit être proportionnelle à la fraction de surface non recouverte par l'inhibiteur : l'éthane (dans les conditions expérimentales où la pression totale est au moins égale à la pression correspondant au recouvrement critique des parois par l'éthane).

Il vient alors :

$$\Sigma' = \frac{1}{1 + [k_I/k_{II}(\text{C}_2\text{H}_6)]^{1/2}} \approx \frac{1}{[k_I/k_{II}(\text{C}_2\text{H}_6)]^{1/2}} \quad (\text{IV-19})$$

dans le cas d'un recouvrement important par l'éthane.

Le calcul de l'état stationnaire pour ($\Sigma' \text{CO}$) conduit à l'expression :

$$\frac{d(\Sigma' \text{CO})}{dt} = K_1''(\Sigma')(\text{CO}) - K_2''(\Sigma' \text{CO}) - k_1'(\Sigma' \text{CO})(\text{O}_2) = 0 \quad (\text{IV-20})$$

Par suite :

$$\frac{d(\Sigma' \text{CO})}{dt} = \frac{k_1''(\text{CO})}{[k_I/k_{II}(\text{C}_2\text{H}_6)]^{1/2}} - k_2''(\Sigma' \text{CO}) - k_1'(\Sigma' \text{CO})(\text{O}_2) = 0 \quad (\text{IV-21})$$

et :

$$(\Sigma' \text{CO}) = \frac{k_1''(\text{CO})}{[k_I/k_{II}(\text{C}_2\text{H}_6)]^{1/2}} \cdot \frac{1}{[k_2'' + k_1'(\text{O}_2)]} \quad (\text{IV-22})$$

Suivant les conditions expérimentales, cette relation peut être simplifiée de deux manières différentes ; considérons le cas d'un mélange éthane-oxyde de carbone-air hypothétique qui présenterait à la fois, sur un domaine de pressions et températures très étendu, les conditions d'existence du phénomène des flammes à longs retards et celles de la mise en évidence des variations d'activité réactionnelle du système oxyde de carbone-oxygène :

1° $k_1'(\text{O}_2) \gg k_2''$ (hautes pressions : phénomène des flammes à longs retards) :

$$(\Sigma' \text{CO}) = \frac{k_1''(\text{CO})}{[k_I/k_{II}(\text{C}_2\text{H}_6)]^{1/2} \cdot k_1'(\text{O}_2)} \quad (\text{IV-23})$$

Mais nous avons vu que le facteur $[k_I/k_{II}(\text{C}_2\text{H}_6)]^{1/2}$ n'apparaît pas dans l'expression de la quantité (CO^*), telle qu'elle a été utilisée pour vérifier les résultats expérimentaux, dans le cas des mélanges éthane-oxyde de carbone-air fortement concentrés en éthane. On peut admettre en effet que, dans des conditions de concentrations élevées en inhibiteur, on atteint très rapidement (pour des pressions très basses) le recouvrement quasi-total de la surface par celui-ci, recouvrement qui doit par suite pouvoir être considéré comme sensiblement constant sur tout le domaine de pressions. Ce point de vue, impliquant une constance de la fraction de surface disponible pour la chimisorption

de l'oxyde de carbone, rejoint l'observation que nous avons faite, lors de l'étude du phénomène des flammes à longs retards, au sujet de la constance du facteur M' , partenaire de la molécule d'oxyde de carbone dans la réaction simplifiée :



d'initiation hétérogène de la combustion de l'oxyde de carbone.

$$\theta = \text{Cte entraîne : } 1 - \theta = \frac{1}{[k_I/k_{II}(\text{C}_2\text{H}_6)]^{1/2}} = \text{Cte} \quad (\text{IV-24})$$

Sans pour autant cesser d'exister dans la relation (IV-23), la variation du facteur $1 - \theta$ peut ne pas apparaître, et l'on observe uniquement les variations en fonction de la pression et de la température de la quantité :

$$(\Sigma' \text{CO}) = \frac{k_{I''}(\text{CO})}{k_{I'}(\text{O}_2)} \quad (\text{IV-25})$$

L'expression que nous avons mise en évidence pour le retard à l'explosion dans le cas du phénomène des flammes à longs retards, renferme un terme correctif

$$\Delta \left[\frac{1}{\tau / (\text{C}_2\text{H}_6)^{1/3}} \right] = 2 \frac{k_2 k_x}{k_M} \frac{(\text{CO})(\text{O}_2)}{(\text{C}_2\text{H}_6)}$$

dont la simplicité n'est qu'apparente ; le développement de ce terme, avec la mise en évidence de tous les facteurs cinétiques introduits par l'application, dans ces conditions, de la méthode de l'état quasi-stationnaire au mécanisme en cause, témoigne de l'importance, dans cette expression, de la relation (IV-25) ci-dessus déterminée pour la concentration en complexe (CO^*) :

$$\Delta \left[\frac{1}{\tau / (\text{C}_2\text{H}_6)^{1/3}} \right] = 2 \frac{k_{I''}(\text{CO})}{k_{I'}(\text{O}_2)} \cdot k_I(\text{O}_2) \cdot \frac{k_2}{k_M} (\text{O}_2) \quad (\text{IV-26})$$

2° $k_{I'}(\text{O}_2) \ll k_2$ (basses pressions : variations d'activité réactionnelle du système oxyde de carbone-oxygène) :

Dans ce cas, la relation (IV-22) se simplifie de la manière suivante :

$$(\Sigma' \text{CO}) = \frac{k_{I''}(\text{CO})}{k_2'' [k_I/k_{II}(\text{C}_2\text{H}_6)]^{1/2}} \quad (\text{IV-27})$$

Les relations (IV-25), telles qu'elles viennent d'être établies, rendent alors compte des ordres observés et apportent chacune une vérification satisfaisante des divers résultats expérimentaux.

Elles nous ont permis en particulier de préciser le mécanisme de l'étape hétérogène « d'activation » de la molécule d'oxyde de carbone, qui s'identifie à la chimisorption réversible de cette molécule, avec formation d'un complexe activé nécessaire à l'initiation des chaînes réactionnelles par oxydation hétérogène du complexe formé.

L'énergie d'activation de 59 Kcal/mole que nous avons trouvée en étudiant les enregistrements de variations de pression en réaction lente, représente en conséquence la somme des énergies élémentaires d'activation :

$$E_{R.L} = E_{I'} + E_{I''} - E_{2''} + 1/2 (E_{II} - E_I) + E_5' - E_5 = 59 \text{ Kcal/mole} \pm 2 \text{ Kcal/mole}$$

De même, l'énergie d'activation de 55 Kcal/mole mise en évidence sur le lieu des maximums des courbes de retards correspond à :

$$E_{\max} = E_1' + E_1'' - E_2'' + 1/2 (E_{II} - E_I) = 55 \text{ Kcal/mole} \pm 1 \text{ Kcal/mole}$$

La comparaison entre ces deux valeurs d'énergie d'activation impose de considérer une différence de :

$$E_5' - E_5 = 4 \text{ Kcal/mole} \pm 3 \text{ Kcal/mole}$$

entre les énergies d'activation des deux réactions possibles pour les radicaux hydroxyles : à savoir, la réaction avec une molécule d'oxyde de carbone ou la réaction avec une molécule d'éthane. Cette valeur est en accord avec les données bibliographiques (63, 64). Elle est en faveur de la réaction (5) de capture des radicaux OH par les molécules d'éthane et semble par suite rendre compte d'une manière satisfaisante de la nature même du phénomène envisagé, c'est-à-dire de l'inhibition en phase homogène de la réaction oxyde de carbone-oxygène.

Par ailleurs, si l'on compare la valeur de l'énergie d'activation $E_{\max}$ avec celle qui avait été obtenue dans le terme correctif de la loi du phénomène à longs retards, pour les mélanges fortement concentrés en inhibiteur, et qui se décompose de la manière suivante :

$$E_j = E_2 - E_M + E_1'' = 55 \text{ Kcal/mole} \pm 2 \text{ Kcal/mole}$$

la différence $E_2 - E_M$ étant voisine de zéro, il vient que :

$$E_1'' \simeq 55 \text{ Kcal/mole}$$

énergie d'activation de chimisorption de la molécule d'oxyde de carbone sur la silice vitreuse.

Par suite :

$$1/2 (E_{II} - E_I) = E_2'' - E_1'$$

Nous connaissons la valeur de la différence des énergies d'activation E_{II} et E_I correspondant aux deux processus réversibles de la chimisorption dissociative de l'éthane sur le verre de silice. Elle est égale à 24 Kcal/mole $\pm$ 2 Kcal/mole.

Il s'ensuit que :

$$E_2'' - E_1' = 12 \text{ Kcal/mole}$$

valeur dont la signification physico-chimique paraît compatible avec les données expérimentales comme représentant la différence entre les énergies d'activation des deux réactions possibles pour la molécule d'oxyde de carbone adsorbée : la désorption simple ou la réaction avec une molécule d'oxygène.

Appendice

Nous avons été tenus d'envisager, dans l'étude relatée au présent chapitre, l'expression de la vitesse de disparition de l'éthane pendant la période d'induction dans les conditions où le facteur $\varphi = \varphi_p - \varphi_d$ propre à la réaction oxyde de carbone-oxygène est nul ; cette expression (à une constante près) :

$$W = k_4(C_2H_6)(O) \quad (IV-16)$$

faisant intervenir dans ces conditions une concentration en oxygène atomique exclusivement dépendante de l'étape d'initiation (I') de la réaction inhibée.

Nous avons cherché à exploiter cette relation pour les conditions de pression immédiatement inférieures où le facteur φ présente des valeurs positives ; la concentration en atomes d'oxygène s'écrit alors :

$$(O) = \frac{k_x k_{I'}(CO)(O_2)}{[k_I/k_{II}(C_2H_6)]^{1/2} [k_4(C_2H_6) + k_{4'}(CO)(M'') + k_P - k_{2'}(CO)]} \quad (IV-28)$$

Il vient pour la vitesse W :

$$W = \frac{k_{I'} k_x(CO)(O_2)}{[k_I/k_{II}(C_2H_6)]^{1/2}} \cdot \frac{k_4(C_2H_6)}{k_4(C_2H_6) + k_{4'}(CO)(M'') + k_P - k_{2'}(CO)} \quad (IV-29)$$

Compte tenu de l'expression (III-7) mise en évidence pour la vitesse u_0 de la réaction d'initiation du système oxyde de carbone-oxygène, on remarque immédiatement que la relation théorique de la vitesse W exprimée en fonction de la théorie classique des réactions en chaînes, (relation IV-8), s'identifie à l'expression (IV-29), ci-dessus déterminée, que nous avons explicitée, dans le cas particulier de l'inhibition pour l'éthane de la combustion explosive de l'oxyde de carbone, en fonction des pressions partielles de chacun des réactifs.

On peut par suite procéder aux identifications suivantes :

$$\varphi_i = k_4(C_2H_6) \quad (IV-30)$$

$$\varphi_p = k_{2'}(CO) \quad (IV-31)$$

$$\varphi_d = k_{4'}(CO)(M'') + k_P \quad (IV-32)$$

le terme d'inhibition φ_d se décomposant en deux facteurs :

φ_g , concernant la rupture des chaînes en phase gazeuse, représentée par la vitesse de la réaction 4',

φ_s , concernant la rupture des chaînes à la surface représentée par la vitesse de la réaction P.

L'expression (IV-29) se réduit bien, dans le cas où le facteur φ_p - φ_d propre à la réaction inhibée est égal à 0, à celle de la vitesse de la réaction d'initiation : u_0 .

CHAPITRE V

RECHERCHE DU FACTEUR D'ÉVOLUTION PROPRE À LA RÉACTION OXYDE DE CARBONE-OXYGÈNE :

$\varphi = \varphi_p - \varphi_d$ (MAXIMUMS ET MINIMUMS DES COURBES DE RETARDS)

Principe

L'expression du facteur d'évolution φ propre à la réaction oxyde de carbone-oxygène, en fonction des variables pression et température, peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\varphi = \varphi_p - \varphi_d = \varphi_p - (\varphi_g + \varphi_s) = k_p \cdot P_M^{n_p} \cdot e^{-E_p/RT} - k_g \cdot P_M^{n_g} \cdot e^{-E_g/RT} - k_s \cdot P_M^{n_s} \cdot e^{-E_s/RT} \quad (V-1)$$

Chacune de ces fonctions est positive, mais le passage par un maximum de leur différence avant d'atteindre une valeur nulle, lorsque la pression croît, implique que le facteur inhibiteur croisse plus vite que le facteur promoteur.

Envisageons les développements de cette relation pour les valeurs particulières de son évolution que nous avons observée expérimentalement :

A. Développement de la relation (V-1) dans le cas général où $\varphi = \varphi_p - \varphi_d = 0$

Au voisinage des maximums des courbes de retards, le facteur d'inhibition concernant la rupture des chaînes à la paroi devient négligeable devant celui concernant leur rupture en phase homogène ; en conséquence, on peut écrire :

$$k_p \cdot P_M^{n_p} \cdot e^{-E_p/RT} = k_g \cdot P_M^{n_g} \cdot e^{-E_g/RT} \quad (V-2)$$

soit :

$$P_M^{(n_g - n_p)} \cdot e^{-(E_g - E_p)/RT} = \frac{k_p}{k_g} \quad (V-3)$$

P_M représentant la pression du mélange gazeux sur le lieu des maximums observés.

Il vient par suite :

$$(n_g - n_p) \cdot \log \frac{P_M}{T} = \log \frac{k_p}{k_g} + \frac{M(E_g - E_p)}{RT} \quad (V-4)$$

ou :

$$\log \frac{P_M}{T} = \frac{1}{n_g - n_p} \cdot \log \frac{k_p}{k_g} + \frac{1}{n_g - n_p} \cdot \frac{M(E_g - E_p)}{RT} \quad (V-5)$$

B. Développement de la relation (V-1) dans le cas général où $\varphi = \varphi_p - \varphi_d$ passe par un maximum (minimum des retards).

C'est alors la dérivée de la fonction (V-1) qui s'annule :

$$\frac{d\varphi}{dP} = \frac{d\varphi_p}{dP} - \left[\frac{d\varphi_g}{dP} + \frac{d\varphi_s}{dP} \right] = 0 \quad (V-6)$$

Au voisinage des minimums des courbes de retards, c'est-à-dire à l'intérieur du domaine de combustion en péninsule de l'oxyde de carbone, le terme d'inhibition de paroi est alors comparable au terme d'inhibition en phase gazeuse. Mais, considérant, en fonction de la relation (IV-29) pour la vitesse de la réaction, l'ordre nul que l'on doit attribuer au terme φ_s (résultat en accord avec ceux de GREAVES et LINNETT (68) et de HACKER, MARSHALL et STEINBERG (69)), il vient, pour la dérivée de ce facteur :

$$\frac{d\varphi_s}{dP} = 0 \quad (V-7)$$

En conséquence, on peut écrire :

$$n_p \cdot k_p \cdot P_m^{(n_p-1)} \cdot e^{-E_p/RT} = n_g \cdot k_g \cdot P_m^{(n_g-1)} \cdot e^{-E_g/RT} \quad (V-8)$$

P_m représentant la pression du mélange gazeux sur le lieu des minimums observés.

Il vient :

$$(n_g - n_p) \cdot \log \frac{P_m}{T} = \log \frac{n_p}{n_g} + \log \frac{k_p}{k_g} + \frac{M(E_g - E_p)}{RT} \quad (V-9)$$

ou :

$$\log \frac{P_m}{T} = \frac{1}{n_g - n_p} \cdot \log \frac{n_p}{n_g} + \frac{1}{n_g - n_p} \cdot \log \frac{k_p}{k_g} + \frac{1}{n_g - n_p} \cdot \frac{M(E_g - E_p)}{RT} \quad (V-10)$$

Nous obtenons une relation simple en considérant la différence entre les relations (V-5) et (V-10), à température constante :

$$\Delta \log \frac{P}{T} = \log \frac{P_m}{T} - \log \frac{P_M}{T} = \frac{1}{n_g - n_p} \cdot \log \frac{n_p}{n_g} \quad (V-11)$$

soit :

$$\frac{P_m}{P_M} = \left[\frac{n_p}{n_g} \right]^{\frac{1}{n_g - n_p}} \quad (V-12)$$

L'utilisation de cette relation est immédiate si les ordres sont petits ; sinon, il est très délicat de trouver une valeur simple pour le rapport P_m/P_M .

Exploitation de la théorie

L'expression (IV-29) de la vitesse de la réaction globale nous permettant, dans notre cas particulier, de supposer des ordres petits en ce qui concerne les facteurs φ_p et φ_d , nous avons cherché à vérifier cette hypothèse en calculant avec le maximum de précision les pressions correspondant aux maximums et minimums des courbes représentatives, en logarithmes, de la variation des retards à l'explosion en fonction de la pression.

En ce qui concerne les maximums, nous n'avons rencontré aucune difficulté ; ceux-ci étant exclusivement caractéristiques de l'annulation du facteur d'évolution de la réaction oxyde de carbone-oxygène, les pressions correspondantes sont identiques intermélanges, pour une même température.

Il n'en est pas de même pour les minimums ; en effet, comme nous l'avons vu précédemment, c'est le recouvrement des parois de l'enceinte réactionnelle par l'inhibiteur qui conditionne principalement la remontée des courbes de retards, et, par conséquent, la position des minimums qui la précèdent.

Il en résulte que les pressions correspondant à ces minimums varient continûment intermélanges, à température constante ; elles augmentent quand la concentration en éthane diminue.

Nous avons pensé qu'une extrapolation de ces pressions pour une concentration nulle en inhibiteur pouvait nous permettre de déterminer la véritable pression correspondant au véritable maximum d'activité réactionnelle de la réaction oxyde de carbone-oxygène. C'est ainsi que nous avons construit la courbe représentative de la variation : $P_m = f(C_2H_6)^{1/2}$, que nous avons extrapolée pour la valeur $(C_2H_6) = 0$; ce mode de représentation tenant compte de l'influence du recouvrement catodique des parois du réacteur par l'éthane, suivant une loi en pression partielle d'éthane à la puissance $1/2$ (fig. 29).

Résultats

Nous avons trouvé de cette manière une valeur de la pression au maximum d'activité réactionnelle du système oxyde de carbone-oxygène, unique pour tous les mélanges, à température constante. Nous avons effectué cette détermination pour différentes températures et avons ainsi obtenu une valeur de pression pour chaque température. Un exemple des résultats est consigné dans le tableau ci-après :

$1/T. 10^3$	1,200	1,225	1,250
P_{max}	201,6	152,6	115,9
P_{min}	99,5	74,5	56

Le rapport de la pression correspondant au minimum des courbes de retards à la pression correspondant au maximum, pour toutes les températures étudiées, est très voisin de $1/2$, permettant d'écrire la relation : $P_m/P_M = 1/2$, quelle que soit la température. En fonction de ce nombre, on constate qu'il n'existe qu'une seule valeur pour les ordres n_p et n_g permettant d'obtenir le rapport $P_m/P_M = 1/2$. Il s'agit de :

$$n_p = 1$$

$$n_g = 2$$

Ces valeurs apportent une vérification expérimentale très satisfaisante des ordres réactionnels de ramification et de rupture en phase gazeuse tels qu'ils avaient été mis en évidence par l'application de la méthode de l'état stationnaire au mécanisme en chaînes de la combustion de l'oxyde de carbone

$n_p = 1$ représente en effet l'ordre du facteur de vitesse $k_2'(CO)$, $n_g = 2$ représentant l'ordre du facteur de vitesse $k_4'(CO)(M'')$.

Notons que ces ordres ne sont que partiels, étant relatifs aux réactifs partenaires des centres actifs dans les réactions envisagées. Il va sans dire que les ordres réactionnels correspondant, en tenant compte des centres actifs intervenant dans les étapes de réaction considérées, sont supérieurs d'une unité. Néanmoins, cette notion n'a pas lieu d'être retenue ici, puisque les relations représentatives des divers facteurs de vitesse s'expriment finalement en termes de pression des réactifs initiaux.

Poursuivant l'exploitation des relations (V-5) et (V-10), nous avons tracé les droites représentatives des variations logarithmiques de P_m/T et P_M/T en fonction de l'inverse de la température absolue (fig. 30), variations qui doivent être identiques puisque les relations en cause sont identiques aux constantes près ; c'est droites nous ont donné par leur pente commune $M(E_g - E_p)/R$, la différence des valeurs d'énergie d'activation des processus de ramification et de rupture de la réaction en chaînes oxyde de carbone-oxygène. Elle est égale à :

$$E_p - E_g = 20 \text{ Kcal/mole}$$

On a pu en déduire le rapport des facteurs constants :

$$k_p/k_g = 7,4 \cdot 10^2 \text{ mole/litre}$$

L'énergie d'activation E_g de la réaction (4') de rupture par choc triple en phase gazeuse a été déterminée par AVRAMENKO et KOLESNIKOVA (70) ; elle est égale à 3 Kcal/mole. Il s'ensuit que l'énergie d'activation E_p de la réaction (2') entre la molécule d'oxyde de carbone et l'oxygène atomique doit être voisine de :

$$E_p = 23 \text{ Kcal/mole}$$

Ce nombre paraît grand pour une réaction rapide comme doit l'être la réaction (2'). Néanmoins, si l'état énergétique de la molécule d'anhydride carbonique excitée formée lors de cette réaction présente une valeur suffisamment élevée, ce nombre doit pouvoir être admissible.

Notons qu'il est à rapprocher de la valeur de 22 Kcal/mole obtenue par VAN TIGGELEN, au cours de ses travaux effectués sur la réaction oxyde de carbone-oxygène en état stationnaire de déflagration (71).

Les données bibliographiques concernant les états excités de la molécule d'anhydride carbonique nous permettent difficilement d'affirmer la validité de ces résultats. La réaction (2') est en effet une réaction exothermique, dont la valeur de l'exothermicité — qui a été mise en évidence (72) — ne peut donner aucune indication sur la valeur de son énergie d'activation.

Néanmoins, considérons la réaction (3') :



de ramification du mécanisme. Elle est endothermique ; son endothermicité, résultant de la différence entre l'énergie de liaison d'une molécule d'oxygène et l'énergie d'excitation de la molécule d'anhydride carbonique est la suivante :

$$118 \text{ Kcal/mole} - 95 \text{ Kcal/mole} = 23 \text{ Kcal/mole}$$

si l'on admet avec LAIDER (73) que, parmi les états excités les plus probables pour cette molécule (74), celui qui intervient dans le mécanisme en cause correspondant à un niveau d'énergie supérieur de 95 Kcal/mole au niveau fondamental. Dans la mesure où cette réaction, s'effectuant en sens inverse, est une réaction rapide, pratiquement sans énergie d'activation, la valeur de 23 Kcal/mole

ci-dessus déterminée pour la chaleur de réaction est, à quelques kilocalories près, égale — et inférieure — à l'énergie d'activation de la réaction directe (75). Cette valeur, relativement élevée, semblerait en conséquence justifier celle que nous avons mise en évidence pour l'énergie d'activation de la réaction (2') — Cette dernière valeur en effet — au moins égale à l'énergie d'activation E_3' — est en accord avec le fait que, dans l'expression (IV-29) pour la vitesse W de disparition de l'éthane pendant la période d'induction, le facteur φ_p fait apparaître une dépendance directe de la réaction (3') vis-à-vis de la réaction (2') :



qui doit être par suite l'étape lente et déterminante de la ramification du mécanisme.

Il ressort de cette étude (76) (77) que la mise en évidence du facteur d'évolution de la réaction oxyde de carbone-oxygène par l'intermédiaire des variations d'activité réactionnelle du système considéré, témoigne d'une inhibition, de la part de l'éthane, moins importante que dans le cas du phénomène des flammes à longs retards aux concentrations relativement élevées en inhibiteur. Dans les conditions présentes, il y a lieu de penser que les atomes d'oxygène produits par la réaction (1') que nous avons considérée pour la combustion de l'oxyde de carbone, ne sont pas tous capturés par l'inhibiteur, mais qu'un certain nombre d'entre eux peut entrer en réaction selon le mécanisme propre de la réaction inhibée et propager par suite les chaînes réactionnelles du système oxyde de carbone-oxygène. Il faut donc admettre en conséquence que les atomes d'oxygène utilisés par l'éthane pour sa propre combustion ne sont pas créés exclusivement par la réaction d'initiation (1'), mais également par les réactions de propagation (2') et ramification (3') — sans doute partielle — des chaînes.

On conçoit donc ainsi que la consommation de l'éthane, dans le phénomène d'inhibition en cause, apparaisse procéder du mécanisme de la combustion du composé inhibé, le terme fondamental d'inhibition apporté par la réaction de capture, en phase gazeuse homogène, des atomes d'oxygène par les molécules d'inhibiteur ne contribuant qu'à rendre accessible à l'observation les variations d'activité réactionnelle du système oxyde de carbone-oxygène.

Il n'en est pas moins vrai que le phénomène d'inhibition à la paroi de la combustion explosive de l'oxyde de carbone, tel qu'il a été mis en évidence précédemment, conditionne entièrement la morphologie du processus d'inhibition en phase homogène.

Notons que l'inhibition par de très faibles quantités d'éthane demeure également plus faible que celle observée en présence de très faibles quantités de cyanogène ; les réactions (2') et (3') apparaissent dans ce cas ne pas intervenir notablement dans le mécanisme ; ce fait permettrait d'ailleurs d'expliquer l'impossibilité, que nous avons observée, de mettre en évidence les variations d'activité réactionnelle de la réaction oxyde de carbone-oxygène, lors de l'étude des mélanges cyanogène-oxyde de carbone-air très faiblement concentrés en cyanogène.

CHAPITRE VI

RECHERCHE DU FACTEUR φ φ_p φ_d AU VOISINAGE DE LA PREMIÈRE LIMITE DE COMBUSTION DE L'OXYDE DE CARBONE

Nous venons de voir que l'exploitation de l'expression du facteur φ d'évolution propre à la réaction oxyde de carbone-oxygène aux maximums ($\varphi = 0$) et aux minimums ($d\varphi/dP = 0$) des courbes de retards, permet la détermination approchée des constantes cinétiques attribuables au facteur promoteur, dans ces conditions où la rupture à la paroi : φ_s est négligeable devant la rupture en phase homogène : φ_g . Au voisinage de la première limite de combustion de l'oxyde de carbone où le terme φ_s devient prépondérant par rapport au terme φ_g , nous avons pensé qu'il était possible d'effectuer une étude cinétique du facteur φ qui, comparée à celle exposée dans le précédent paragraphe, permettrait de justifier les résultats obtenus.

Ce travail a été effectué au moyen de mélanges gazeux oxyde de carbone-air ne contenant pas d'inhibiteur, en raison des retards à l'explosion beaucoup trop importants qu'introduit celui-ci — même en quantités infimes — dans les conditions expérimentales d'étude de la première limite.

Dispositif expérimental

Dans les conditions de pression très faible où il convient de travailler pour étudier la première limite, les flammes de l'oxyde de carbone sont extrêmement peu lumineuses et aucune observation à vue n'est possible.

Nous avons pensé que l'étude de la réaction par enregistrements de variations de pression pourrait nous apporter quelques informations sur l'évolution de la réaction, mais il nous a fallu renoncer à cette méthode de travail, l'enregistreur, cependant très sensible, dont nous disposons ne présentant pas une sensibilité suffisante pour rendre accessible à l'observation les variations de pression — extrêmement faibles — se produisant au cours de la réaction.

Le phénomène qui nous est en conséquence apparu offrir le maximum de possibilités quant à l'étude de la combustion de l'oxyde de carbone au voisinage de la première limite est la mise en évidence des variations d'intensité lumineuse se produisant au cours de la réaction dans ces conditions ; nous avons utilisé à cet effet l'appareil photomultiplicateur d'électrons dont nous avons envisagé la description dans le chapitre consacré à l'appareillage.

Nous avons utilisé cinq mélanges gazeux :

- un mélange oxyde de carbone-air 0,5 S [1 volume d'oxyde de carbone pour 5 volumes d'air].
- un mélange oxyde de carbone-air 0,25 S [1 volume d'oxyde de carbone pour 10 volumes d'air].

— et, dans le but d'observer l'influence éventuelle apportée par les gaz inertes sur la cinétique de la première limite, nous avons préparé trois mélanges oxyde de carbone-air dilués par de l'azote :

- un mélange oxyde de carbone-air 0,5 S dilué par 25 % d'azote (n° 1).
- un mélange oxyde de carbone-air 0,5 S dilué par 40 % d'azote (n° 2).
- un mélange oxyde de carbone-air 0,25 S dilué par 33,5 % d'azote.

Nous avons travaillé entre 450° et 550° C, et pour des pressions comprises entre 0,25 mm de Hg et 1,25 mm de Hg.

Pour la mesure de ces très faibles pressions, nous avons utilisé un vacuscope, appareil de mesure que nous avons mentionné au cours de la description générale de l'appareillage.

Protocole expérimental

Nous avons rencontré des difficultés notables au cours de nos expériences, en raison d'une très mauvaise reproductibilité de celles-ci.

Nous avons toujours effectué nos essais en commençant par les plus basses pressions, à température constante.

Une émission lumineuse se traduisant dans nos conditions par une déviation de l'enregistreur, nous avons observé, selon les conditions initiales de pression du mélange gazeux :

- un *décrochement* suivi d'une stabilisation plus ou moins durable de l'émission, aux plus basses pressions,
- un *pic*, aux pressions plus élevées.

Les différents aspects de ces enregistrements sont représentés sur la figure 31. Nous avons assimilé la pression limite à la pression la plus basse à laquelle il est possible d'observer une déviation, même au bout d'intervalles de temps parfois très longs.

Description qualitative du phénomène

Il a été possible, pour chaque mélange, de déterminer une limite séparant une zone explosive (enregistrements présentant un pic) d'une zone de réactions lentes (enregistrements ne présentant pas de pic, ni de décrochement).

Ces courbes limites, représentatives de la variation de la pression d'introduction des mélanges en fonction de la température, sont représentées sur la figure 32.

Nous avons calculé les pressions partielles d'oxyde de carbone à la première limite, pour tous les mélanges étudiés, à température constante ; ces pressions sont identiques intermélanges ; le tableau ci-dessous rend compte de cette constance :

mélange T°C	0,5 S	0,25 S	0,5 S dilué (n° 1)	0,5 S dilué (n° 2)	0,25 S dilué
500	0,079	0,074	0,075	0,080	0,074
520	0,069	0,066	0,066	0,069	0,068
540	0,061	0,059	0,058	0,060	0,060

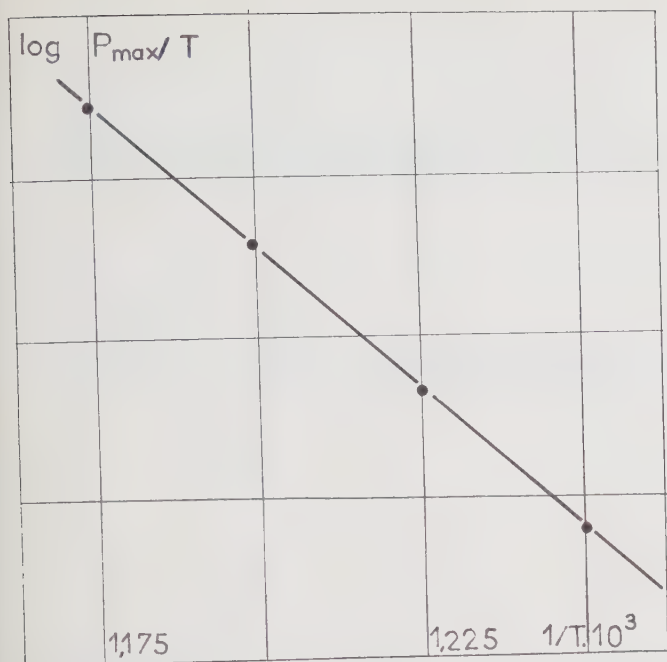


Fig. 30

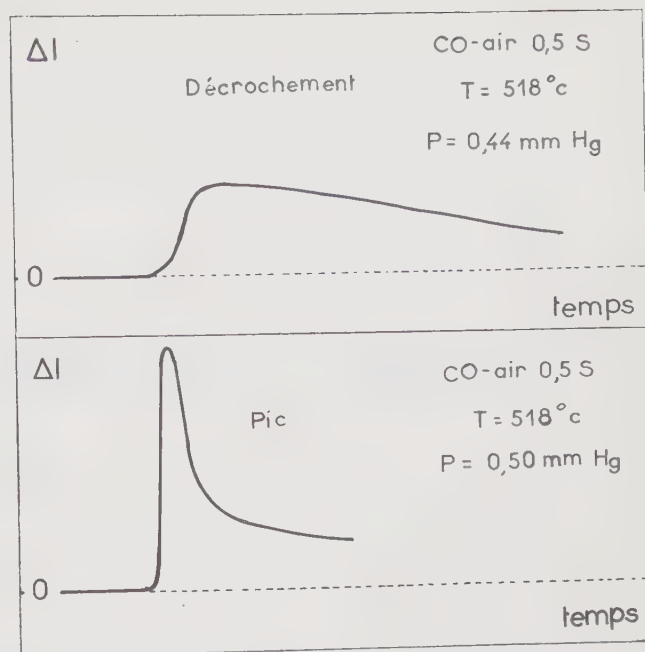


Fig. 31

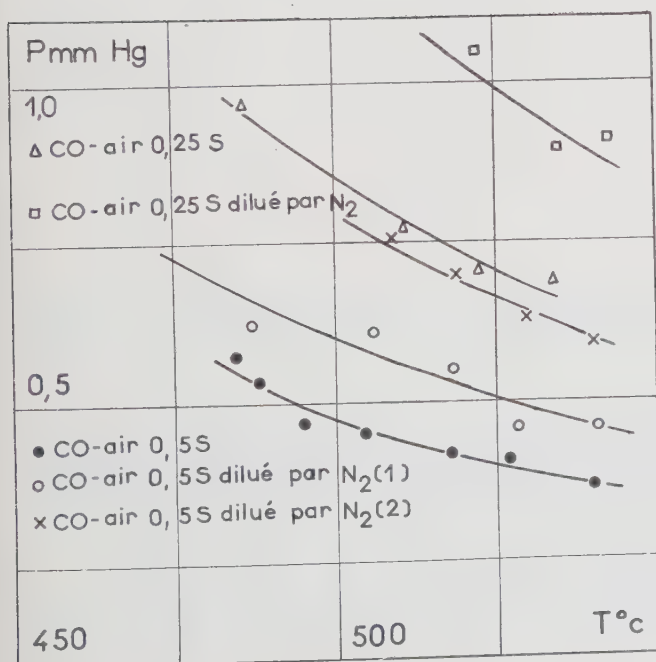


Fig. 32

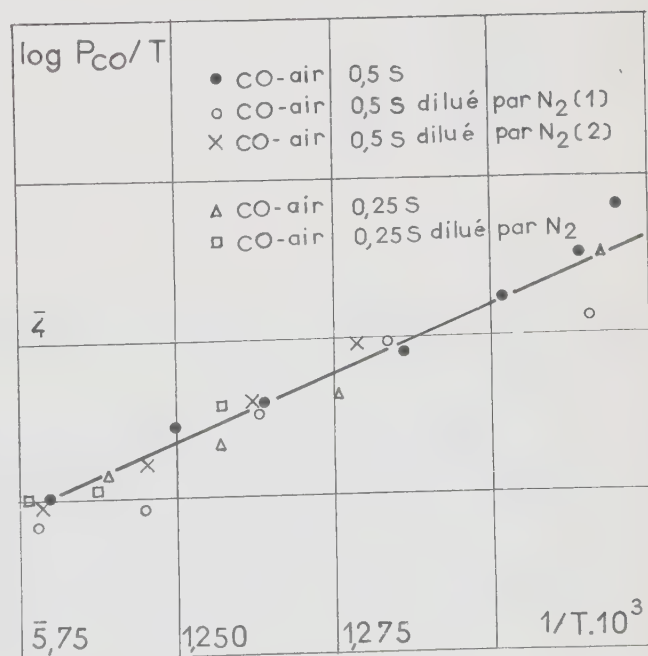


Fig. 33

Interprétation

Nous avons envisagé précédemment l'évolution du facteur φ sur une isotherme θ_1 de la figure 24. Rappelons qu'il est possible de concevoir qu'entre une pression nulle et la première limite se situe une croissance du facteur φ depuis une valeur nulle jusqu'à une valeur suffisante pour conduire à l'explosion en L_1 .

La valeur atteinte par le facteur φ à la première limite est positive, mais elle doit être néanmoins très faible.

En conséquence, nous avons pensé qu'il était admissible de simplifier l'écriture du facteur φ à la première limite et d'écrire qu'il est sensiblement nul dans ces conditions :

$$\varphi = k_2'(\text{CO}) - k_p \simeq 0 \quad (\text{VI-1})$$

Il vient alors :

$$\frac{P_{\text{CO}}}{T} = \frac{k_p}{k_2'} \quad (\text{VI-2})$$

P_{CO} représentant la pression partielle de l'oxyde de carbone dans le mélange gazeux. L'expression de la pression totale à la première limite est par suite :

$$\frac{P}{T} = \frac{1}{(\text{CO})} \cdot \frac{K_p \cdot e^{-E_p/RT}}{K_2' \cdot e^{-E_2'/RT}} \quad (\text{VI-3})$$

dans laquelle :

P représente la pression totale du mélange,

(CO) , représentant la concentration en oxyde de carbone du mélange.

La représentation logarithmique de la quantité P/T en fonction de l'inverse de la température absolue (fig. 33) est une droite de pente : $E_2' \log e/R$, et conduit à une valeur d'énergie d'activation difficile à déterminer dans les conditions expérimentales de l'étude, mais dont la valeur est vraisemblablement comprise entre 8 et 12 Kcal/mole.

Cette valeur représentant, d'après la relation (VI-3), la différence :

$$E_2' - E_p$$

est, si l'on considère la valeur trouvée pour l'énergie d'activation E_2' aux maximums des courbes de retards, égale à environ la moitié de ce qu'elle devrait être ; ceci impliquant naturellement que l'on puisse considérer comme négligeable la valeur de l'énergie d'activation E_p , point sur lequel nous reviendrons ultérieurement.

Ce résultat, joint à l'observation de la constance des pressions partielles d'oxyde de carbone à la première limite impose d'envisager que l'expression (VI-2) pour la quantité P_{CO}/T est incomplète ; les faits expérimentaux que nous venons de signaler conduisent en effet à penser que cette expression devrait être remplacée par la relation suivante :

$$\frac{P_{\text{CO}}}{T} = \left[\frac{k_p}{k_2'} \right]^{1/2} \quad (\text{VI-4})$$

Ce point de vue peut se justifier par le fait que l'écriture du terme de rupture k_p est probablement incomplète et doit comporter un facteur exprimant que la réaction de rupture à la paroi est proportionnelle à la fraction de surface disponible, c'est-à-dire celle qui n'est pas recouverte par l'oxyde de carbone (fraction de surface vierge dans ces conditions où les mélanges oxyde de carbone-air ne contiennent pas d'inhibiteur), soit :

$$\varphi_s = P \cdot (1 - \theta_{CO}) \quad (VI-5)$$

aux constantes près.

Le recouvrement θ_{CO} de la surface de silice du réacteur par l'oxyde de carbone s'exprime selon la relation classique :

$$\theta_{CO} = \frac{k_1''/k_2''(CO)}{1 + k_1''/k_2''(CO)} \quad (VI-6)$$

d'où :

$$1 - \theta_{CO} = \frac{1}{1 + k_1''/k_2''(CO)} \quad (VI-7)$$

Dans la mesure où l'on peut négliger l'unité devant le terme $k_1''/k_2''(CO)$ (malgré les très faibles pressions d'étude, une telle approximation apparaît admissible si l'on considère que la surface de l'enceinte réactionnelle est relativement faible par rapport à la quantité de molécules présentes dans la phase gazeuse), il vient :

$$\varphi_s = \frac{k_p}{k_1''/k_2''(CO)} \quad (VI-8)$$

L'expression (VI-4) devient alors, en explicitant l'écriture des divers facteurs de vitesse :

$$\frac{P_{CO}}{T} = \frac{K_p \cdot K_2''}{K_2' \cdot K_1''} \cdot \exp. - \left[\frac{E_p - E_{2'} + E_{2''} - E_{1''}}{RT} \right]^{1/2} \quad (VI-9)$$

L'énergie d'activation mesurée représente par suite la somme algébrique d'énergies d'activation d'étapes élémentaires :

$$8 \text{ Kcal/mole} < \frac{E_{2'} - E_p - (E_{2''} - E_{1''})}{2} < 12 \text{ Kcal/mole}$$

Discussion et justification des résultats

L'énergie d'activation de la réaction de propagation (2') dans le mécanisme de combustion de l'oxyde de carbone a été trouvée égale à 23 Kcal/mole. Cette valeur a été établie, rappelons-le, en fonction d'une énergie d'activation de 3 Kcal/mole mise en évidence, dans la littérature, pour la réaction (4') de rupture de chaînes en phase homogène.

AVRAMENKO, lors d'une étude effectuée sur la formation d'oxygène atomique au cours d'une décharge électrique dans la vapeur d'eau, préalablement à l'oxydation, par celle-ci, de l'oxyde de carbone (78) a pu mettre en évidence que la recombinaison des atomes d'oxygène à la surface a un

plus grand coefficient de température que la réaction entre l'oxygène atomique et l'oxyde de carbone dans la phase gazeuse. L'énergie d'activation de cette recombinaison est :

$$E_p = 5 \text{ Kcal/mole}$$

valeur légèrement supérieure à celle de la réaction (4').

Les autres travaux traitant des réactions de recombinaison ne donnent pas de valeur d'énergie d'activation ; on sait seulement que ces valeurs sont très peu importantes (75).

La différence de 2 Kcal/mole, que l'on peut envisager entre les énergies d'activation des réactions (4') et (P) d'après les recherches d'AVRAMENKO, est très faible. Si l'on tient compte des incertitudes expérimentales qui ont sans doute accompagné ses déterminations, on peut admettre que l'énergie d'activation E_p est sensiblement égale à E_4' .

En conséquence, la valeur trouvée ci-dessus pour l'énergie d'activation globale : $E_2' - E_p - (E_2'' - E_1'')$, voisine de 20 Kcal/mole apparaît comparable à celle trouvée aux maximums des courbes de retards :

$$E_2' - E_4' = 20 \text{ Kcal/mole}$$

si toutefois l'énergie de chimisorption $E_2'' - E_1''$ de l'oxyde de carbone sur le verre de silice est très faible. Dans ces conditions en effet, on observe une assez bonne concordance des résultats numériques obtenus, si l'on admet, pour chaque valeur d'énergie d'activation, une erreur — déterminée expérimentalement — de ± 2 Kcal/mole.

La réaction de combustion de l'oxyde de carbone étant très sensible à la nature des parois de l'enceinte réactionnelle, plusieurs auteurs se sont intéressés à l'investigation de la chimisorption de l'oxyde de carbone sur des surfaces de natures diverses. Cette chimisorption a en effet été étudiée sur des parois de tungstène (79), nickel (80) (81) (82), cobalt (83), fer (84) (85) et platine (86). BENSON (87), a, d'autre part, repris les résultats de LANGMUIR (88) qui a étudié la réaction d'oxydation hétérogène de l'oxyde de carbone sur le platine, et de BODENSTEIN et OTHMER (89), qui l'ont étudiée sur une surface de quartz. Il expose un mécanisme suggéré par GARNER et ses collaborateurs (90) lorsque cette oxydation s'effectue en présence d'oxyde de cuivre.

En aucun cas, les études en cause ne conduisent à mettre en évidence des valeurs d'énergie de chimisorption.

En dehors des recherches précitées, relativement nombreuses, nous ne sommes pas en mesure de citer de travaux effectués sur la chimisorption de l'oxyde de carbone sur une surface de silice.

Nous ne pouvons donc apporter de preuve formelle de la validité de nos conclusions ; nous pouvons seulement dire qu'elles sont admissibles *si l'énergie de chimisorption de l'oxyde de carbone $E_2'' - E_1''$ est faible.*

Ce point de vue nécessiterait une vérification expérimentale basée sur l'étude de la chimisorption de l'oxyde de carbone sur des parois de silice, spécialement destinée à la détermination des constantes cinétiques de la réaction réversible de l'acte de chimisorption. Bien que très délicate, une telle étude reste à envisager.

Il ressort des résultats que nous avons obtenus que les conditions critiques d'apparition de la première limite de combustion de l'oxyde de carbone semblent être liées à une valeur critique de la quantité d'oxyde de carbone introduite, c'est-à-dire, selon l'hypothèse que nous avons émise, à une *valeur critique du recouvrement de la surface de silice du réacteur par l'oxyde de carbone.*

— Notre hypothèse de départ concernant l'acte de rupture hétérogène de l'oxyde atomique :



par interaction entre celui-ci et la surface vierge du réacteur, représente donc une conception sans doute simplifiée du processus de la réaction en cause. Il n'est en effet pas exclu que les atomes d'oxygène qui entrent en contact avec la fraction de surface déjà recouverte par l'oxyde de carbone soient à l'origine, outre de la réaction de propagation que nous admettons dans le mécanisme de la réaction oxyde de carbone-oxygène :



d'une autre réaction de rupture de chaînes, dans certaines conditions énergétiques : il est possible de concevoir l'existence d'un processus chimique entre l'oxygène atomique et l'oxyde de carbone qui, dans les conditions expérimentales d'étude de la première limite, conduirait à la formation d'anhydride carbonique dans un état non excité. Ce point de vue reste à considérer. Il n'a cependant pas été mis en évidence dans nos résultats expérimentaux, dont la relative simplicité apparaît bien justifiée par l'interprétation que nous en avons donnée.

— Les conditions d'apparition de la première limite semblent ne pas dépendre de la présence du gaz inerte utilisé : ici, l'azote. La présence de celui-ci dans les mélanges d'oxyde de carbone et d'air ne provoque en effet un relèvement de la limite que dans la mesure où il est nécessaire de compenser l'effet de dilution qu'il introduit par une augmentation de la pression totale du mélange gazeux, jusqu'à l'atteinte d'une pression partielle d'oxyde de carbone critique responsable de l'existence de la première limite .

Parmi les travaux effectués sur l'influence des gaz inertes sur cette limite (14, 16, 24), les plus représentatifs sont ceux de COSSLETT et GARNER. Ayant observé un relèvement de la limite par addition d'azote ou d'anhydride carbonique, ces auteurs l'ont attribué, par opposition à l'abaissement observé en présence d'argon, aux chaleurs spécifiques plus élevées des deux gaz polyatomiques.

Nos résultats expérimentaux ne permettent pas actuellement de rendre compte de telles conceptions ; nous avons étudié que l'influence de l'azote qui apparaît être un terme constant dans l'étude ; il est néanmoins probable qu'une étude analogue effectuée en présence d'un autre gaz inerte : l'argon, par exemple, dont la conductibilité thermique est très différente de celle de l'azote, puisse nous apporter des informations dans ce sens.

CHAPITRE VII

LA LIMITE DE HAUTES PRESSIONS

Au cours de la description qualitative des phénomènes observés dans le cas des mélanges éthane-oxyde de carbone - air très faiblement concentrés en éthane, dont l'étude nous a permis d'expliciter le mécanisme de combustion de l'oxyde de carbone, nous avons remarqué l'existence d'une limite — située à des pressions relativement élevées — séparant la zone de réactions lentes d'une zone de flammes instantanées (fig. 24).

Cette limite apparaît se prolonger — pour des températures plus élevées — à l'intérieur du domaine des flammes, séparant alors la zone de flammes instantanées d'une zone de flammes présentant des retards. Rappelons qu'un phénomène analogue observé lors de l'étude de l'inhibition de la combustion explosive de l'hydrogène par le chlorure de méthyle (10) a conduit à envisager l'existence, complétant la troisième limite classique du système hydrogène-oxygène, de son prolongement à l'intérieur du domaine de flammes.

Il est difficile de procéder à une identification analogue dans notre cas ; nous allons toutefois exposer brièvement nos observations concernant l'existence d'un tel phénomène dans nos conditions.

Partant des mélanges *très faiblement concentrés* en éthane :

1° La limite de hautes pressions que nous observons est reportée vers les hautes températures lorsque la concentration en éthane des mélanges augmente.

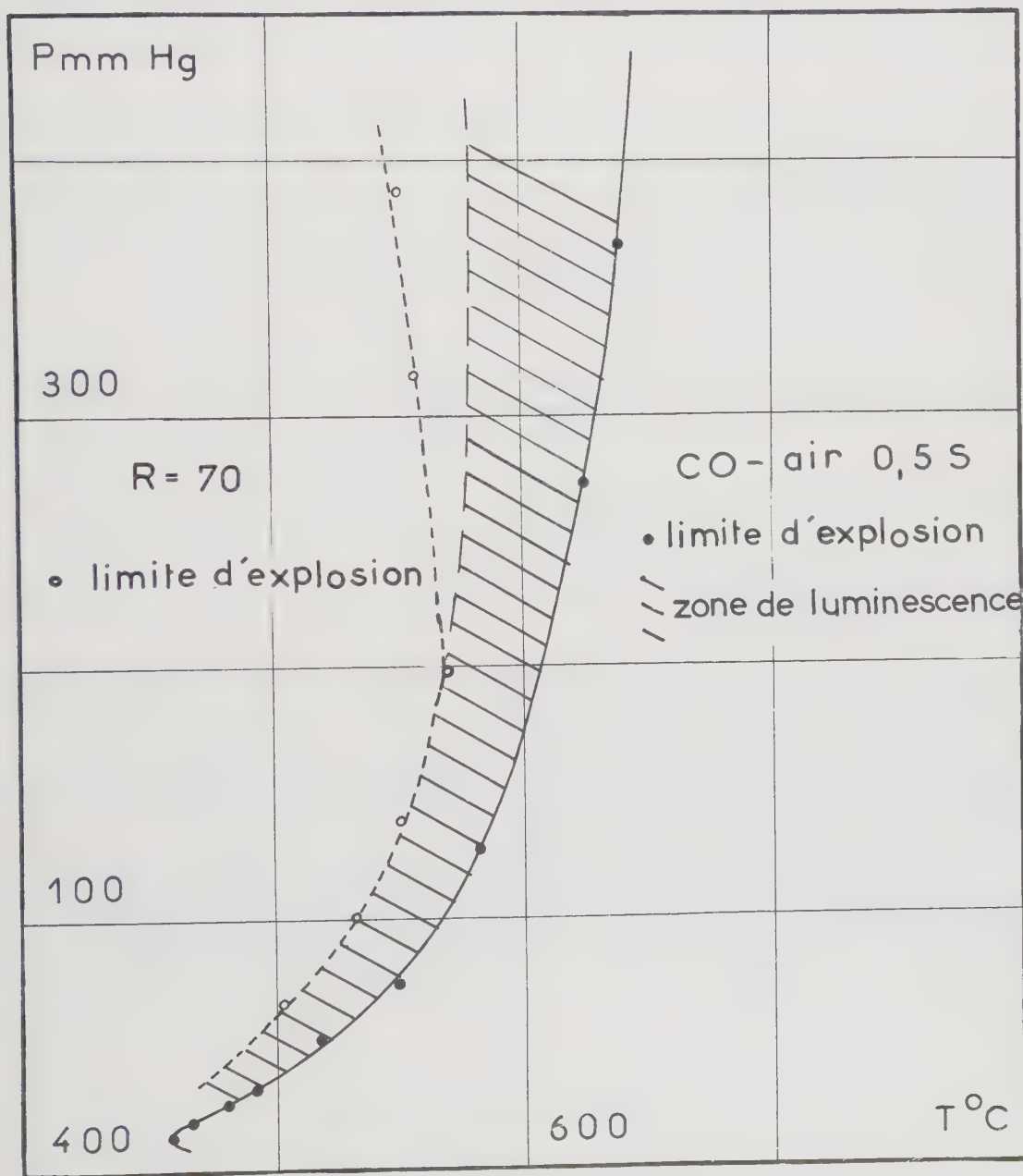
2° Les conditions de pression et température pour lesquelles on l'observe (relativement éloignées des conditions d'explosion normale de l'éthane), imposent d'envisager à priori que les causes responsables de son existence peuvent être de nature différente ; en effet :

— si l'on compare cette limite avec les limites d'explosion normales de l'éthane mises en évidence lors de l'étude du phénomène des flammes à longs retards effectuée sur les mélanges oxyde de carbone - air *notablement concentrés* en éthane (fig. 14), on constate qu'il existe un rapprochement évident entre ces deux sortes de limites. Leur aspect est analogue ; de plus, leur situation dans le diagramme $P = f(T)$ est relativement voisine, comme le montre la figure 24 représentant à titre d'exemple la limite d'explosion normale du mélange 39/61 (notablement concentré en éthane), à côté des limites de hautes pressions des mélanges très faiblement concentrés en éthane.

En conséquence de ces observations, on pourrait penser que cette limite est une courbe limite d'explosion de l'éthane. Néanmoins, nous avons remarqué que ces limites s'élèvent lorsque la concentration en éthane des mélanges augmente ; ce fait est en contradiction avec l'influence — habituellement observée — de la concentration en combustible sur la situation de ses limites d'explosion dans le diagramme $P = f(T)$, (fig. 14). Il semble par suite indispensable d'envisager les raisons qui nous conduiront à opter pour ou contre cette hypothèse ;

— par ailleurs, cette limite s'apparente étroitement aux troisièmes limites classiques des systèmes dits à trois limites d'explosion.

Le système oxyde de carbone — oxygène appartient à cette catégorie et il en est, à côté du système hydrogène-oxygène, l'un des exemples les plus représentatifs. Néanmoins, on ne peut généralement pas observer la troisième limite d'explosion de ce système, qui se situe — en principe — à des pressions très élevées par rapport à nos conditions expérimentales de travail. En effet, lors d'une étude antérieure effectuée sur un mélange oxyde de carbone-air demi-stoechiométrique, nous avons déterminé, dans le diagramme $P = f(T)$, la courbe limite d'explosion de ce mélange ; nous avons observé que la deuxième limite se prolonge vers les pressions élevées, sans qu'il soit possible de mettre en évidence l'apparition de la troisième limite (fig. 34).



Si cette limite est représentative de la réaction de combustion de l'oxyde de carbone, il semble donc étonnant de l'observer dans les conditions de la présente étude.

Nous allons envisager rapidement les raisons susceptibles d'orienter nos conclusions en faveur de l'une ou l'autre de ces possibilités.

A - Impossibilité d'identification avec une courbe limite d'explosion de l'éthane

Si, dans les conditions présentes de concentrations en inhibiteur, le passage de la zone de réactions lentes (basses températures) ou de flammes retardées de l'oxyde de carbone (hautes températures) au domaine explosif définissait une limite d'explosion de l'éthane, cette limite devrait correspondre à l'atteinte, par la vitesse de la réaction de combustion de l'éthane, d'une valeur critique.

On sait que, pour les mélanges notablement concentrés en inhibiteur, la limite séparant le domaine de flammes normales de l'éthane correspond à l'atteinte, par la vitesse de consommation de ce combustible, d'une valeur critique ; cette consommation procède de la réaction entre les molécules d'éthane et les molécules d'oxygène.

Par analogie, on pourrait penser que, dans les conditions présentes qui sont très éloignées de celles du phénomène des flammes à longs retards, c'est la réaction :



entre l'éthane et l'oxygène atomique qui, par sa variation en fonction de la pression et de la température, atteint à la limite une importance suffisante pour déclencher l'explosion.

L'abaissement progressif des limites, c'est-à-dire par suite la promotion du phénomène explosif par diminution de la concentration en éthane des mélanges, pourrait alors être dû au fait d'un accroissement parallèle de la vitesse de production des atomes d'oxygène par la réaction oxyde de carbone-oxygène ; ce point de vue semblerait en accord avec notre conception concernant la compétition de chimisorption existant entre l'éthane et l'oxyde de carbone vis-à-vis des parois de silice du réacteur, et selon lequel le développement de la réaction inhibée dépend entièrement du recouvrement de la surface par l'inhibiteur.

La vitesse de la réaction (4), proportionnelle à la quantité d'atomes d'oxygène présents dans la phase gazeuse, est dépendante de leur mécanisme de création. Or, selon nos connaissances concernant la cinétique de combustion de l'oxyde de carbone :

— en réactions lentes (basses températures : Θ_1 de la figure 24), la seule réaction productrice d'atomes d'oxygène dans le mécanisme de la réaction oxyde de carbone-oxygène est la réaction (I') d'*initiation*, puisque le facteur φ d'évolution est absent dans ces conditions ;

— dans le domaine explosif en péninsule (hautes températures : Θ_2 de la figure 24), et au-dessous de la limite que nous avons mise en évidence, il importe de remarquer que les atomes d'oxygène sont produits à la fois par l'*initiation* et par la *propagation* du système réactionnel.

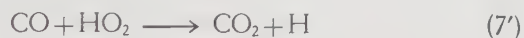
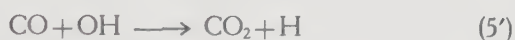
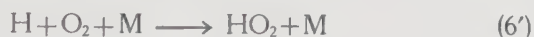
Ces remarques font apparaître que l'évolution de la réaction (4) procède de deux mécanismes réactionnels différents suivant la température d'étude. Les possibilités d'existence, dans les présentes conditions, d'une limite d'explosion de l'éthane, en rapport avec l'atteinte d'une valeur critique de sa vitesse d'oxydation par l'intermédiaire de la réaction (4), n'apparaissent pas compatibles avec ces conceptions ; la continuité de la limite observée impliquerait en effet une dépendance de cette vitesse en fonction d'un processus réactionnel *unique* sur tout le domaine de conditions expérimentales.

En conséquence de ces observations, nous avons été conduits à éliminer notre première hypothèse consistant à identifier la limite de hautes pressions à une limite d'explosion de l'éthane.

B - Identification avec la troisième limite d'explosion du système oxyde de carbone - oxygène

Nous avons mis en évidence, dans diverses parties du domaine expérimental (domaine des flammes à longs retards ; maximums des courbes de retards et variations de pression en réactions lentes pour les mélanges oxyde de carbone-air très faiblement concentrés en inhibiteur : conditions pour lesquelles les réactions de propagation et ramification du système oxyde de carbone-oxygène sont abolies), l'accroissement notable de la vitesse de la réaction de combustion de l'oxyde de carbone quand celle-ci, s'effectuant en présence d'éthane, impose de faire intervenir dans le mécanisme les réactions « humides » (5'), (6') et (7') précédemment envisagées.

Lorsque la combustion de l'oxyde de carbone a lieu en l'absence d'humidité, le mécanisme qui régit la réaction propre à l'apparition possible de la troisième limite, apparemment *hétérogène*, ne peut conduire que difficilement à l'apparition de l'explosion. Par contre, il est concevable que la participation des radicaux OH et des atomes d'hydrogène dans le mécanisme, introduisant un *processus en chaîne linéaire*, en phase homogène, selon la suite de réactions :



puisse permettre d'atteindre des conditions critiques d'explosion responsables de l'existence de la troisième limite observée.

Cette remarque rend compte du fait que, lors de notre étude antérieure sur l'inhibition de la combustion de l'oxyde de carbone par le cyanogène, nous n'avons jamais eu la possibilité d'observer, ni la troisième limite, ni son prolongement à l'intérieur du domaine de flammes, l'inhibiteur introduit, par sa constitution même, ne pouvant être à l'origine de la formation de radicaux hydroxyles.

Ces conceptions, relatives au rôle indispensable des réactions humides en ce qui concerne l'atteinte des conditions critiques d'explosion de troisième limite, rejoignent certaines hypothèses émises par WARREN (35), et par KONDO et TOYAMA (84) qui, en accord avec HINSHELWOOD et ses collaborateurs (15, 16), estiment que la réaction « sèche » a lieu sur les parois du réacteur, tandis que la réaction « humide » implique un mécanisme en chaînes en phase gazeuse, en prédominance notable par rapport à la réaction de surface.

CHAPITRE VIII

LE PHÉNOMÈNE DE LUMINESCENCES DANS LA COMBUSTION DE L'OXYDE DE CARBONE

Les conclusions auxquelles nous venons d'aboutir viennent à l'appui d'un fait expérimental que nous avons observé au cours de ce travail et dont les causes d'existence paraissent aisément interprétables selon les hypothèses que nous avons envisagées. Le phénomène en cause est le suivant :

lors de l'étude auxiliaire que nous avons effectuée sur le mélange oxyde de carbone-air 0,5S, nous avons constaté que, dans le diagramme $P = f(T)$ (fig. 34), la limite supérieure du domaine de combustion en péninsule sépare une zone de flammes d'une zone de luminescences que nous pouvons définir comme intermédiaire entre la deuxième limite d'explosion et les conditions expérimentales pour lesquelles le facteur φ d'évolution devient nul. Ces luminescences peuvent se présenter sous plusieurs aspects :

— certaines ont une forme annulaire et sont de faible intensité lumineuse ; par pompage du mélange gazeux en réaction, on observe l'apparition d'une flamme bleue brillante ; si l'on n'attend pas, pour effectuer ce pompage, un temps trop long après l'instant initial — conditions nécessaires pour ne pas dépendre notablement de la consommation des réactifs — la flamme apparaît sans doute au moment où la pression dans le réacteur atteint la valeur critique d'apparition de la deuxième limite d'explosion (cette observation est à la base de la méthode expérimentale connue sous le nom de « withdrawal method ») ;

— d'autres se présentent sous forme d'une épaisse lueur bleue persistante qui ne disparaît parfois qu'au bout de plusieurs minutes ; celles-ci sont observables à des températures et pressions plus basses que les lueurs annulaires ($T < 600^{\circ}\text{C}$; $P < 200$ mm. de Hg).

Par contre, si nous considérons le diagramme d'explosion des mélanges éthane-oxyde de carbone-air très faiblement concentrés en éthane, il importe de noter la disparition de la zone de luminescences et son remplacement par une zone de flammes, qui entraîne l'extension de la péninsule d'explosion vers des températures plus basses que dans les cas des mélanges air-oxyde de carbone sec.

De même que nous avons attribué l'existence de la troisième limite, dans le cas des mélanges oxyde de carbone-air en présence d'éthane, à la participation des réactions humides dans le mécanisme, nous pensons que l'observation précitée relative au remplacement de la zone de luminescences par une zone de flammes exige d'attribuer un rôle important aux radicaux OH et aux atomes d'hydrogène en ce qui concerne la cinétique de la réaction oxyde de carbone-oxygène, dans ces mêmes conditions expérimentales. En effet :

en l'absence d'inhibiteur, il est admissible de penser que le facteur d'évolution φ , pour des valeurs très faibles et compte tenu de la consommation des réactifs, ne conduise plus au régime explosif au voisinage de la deuxième limite (pour des pressions qui lui sont supérieures) et que l'évolution de la vitesse dans ces conditions ne conduise qu'à l'observation de luminescences.

Par contre, l'intervention des radicaux hydrogénés dans le mécanisme conduit, dans ces conditions où, sans inhibiteur, il était possible de n'observer que des luminescences, à des réactions explosives ; l'évolution de la vitesse procédant alors du facteur φ d'évolution et des réactions « humides » que nous avons envisagées. Il convient de préciser que, selon notre remarque concernant l'absence de ramification secondaire à partir des atomes d'hydrogène dans les conditions de l'étude, ces réactions n'affectent pas le facteur d'évolution propre à la réaction oxyde de carbone-oxygène ; la variation de celui-ci, en fonction des variables pression et température, doit demeurer par suite identique en l'absence et en présence d'éthane.

Ces conceptions semblent apporter une interprétation satisfaisante de ces deux phénomènes particuliers de la combustion de l'oxyde de carbone : la troisième limite et la zone de luminescences.

Elles pourraient permettre également de rendre compte, dans une optique analogue, des températures anormalement basses (450°C) pour lesquelles on observe l'extrémité de la péninsule de combustion de l'oxyde de carbone. En milieu sec, cette extrémité se situe généralement vers 550°C (35); nous pouvons d'ailleurs remarquer que, dans le cas de notre étude, nous l'avons observée à des températures comprises entre 450°C et 550°C : ceci pourrait s'expliquer par le fait de la constitution chimique de notre réacteur qui s'est montré, au cours de notre étude, promoteur par rapport à celui qu'avait utilisé JAMES pour ses propres travaux.

DISCUSSION GÉNÉRALE

L'étude de l'inhibition de la combustion explosive de l'oxyde de carbone par le cyanogène et par l'éthane nous a permis d'apporter, parallèlement à l'interprétation du mécanisme de l'inhibition — que nous avons envisagée dans la première partie de ce mémoire — une contribution notable à la connaissance de la cinétique de la réaction oxyde de carbone-oxygène.

Nous pensons avoir montré la valeur de la méthode de l'inhibition « momentanée » que nous avons utilisée ; méthode qui nous a permis d'observer et d'analyser le mécanisme physico-chimique intime des phénomènes cinétiques que nous nous étions proposés d'étudier.

Des résultats que nous avons obtenus au cours de ce travail, il ressort que la présence d'hydrogène dans la molécule du combustible carboné initialement présent dans les mélanges d'oxyde de carbone et d'air accentue la complexité de son action vis-à-vis de la morphologie de la combustion explosive de l'oxyde de carbone.

Le rôle du cyanogène représente un cas d'inhibition particulièrement simple.

Celui de l'éthane est plus complexe :

l'intervention des réactions « humides » que nous avons admises dans le mécanisme, à la faveur de la réaction de capture des atomes d'oxygène par les molécules d'inhibiteur :



à l'origine de la formation de radicaux hydroxyles, apparaît dans tous les cas rendre compte des résultats expérimentaux. Leur influence sur la cinétique de la réaction de combustion de l'oxyde de carbone nous engage à conclure que l'éthane joue vis-à-vis de cette combustion un double rôle :

1° l'éthane est *inhibiteur* de la réaction oxyde de carbone-oxygène : l'inhibition est de nature hétéro-homogène, comme nous l'avons montré au cours de ce mémoire.

2° la réaction d'inhibition en phase gazeuse, créatrice des radicaux OH, étant à l'origine d'une importante promotion de la réaction inhibée, il s'ensuit que l'éthane est indirectement *promoteur* de cette réaction.

Ce phénomène d'inhibition-promotion est un phénomène complexe, représentatif d'une sorte de « balance » entre les effets introduits ; la réaction (4) en effet s'identifie, non seulement à une contribution de la réaction inhibée au mécanisme de combustion de l'inhibiteur : formation des radicaux éthyle, mais à une contribution de la réaction de combustion de l'éthane à la vitesse d'évolution de la réaction oxyde de carbone-oxygène : formation des radicaux OH et substitution consécutive du mécanisme de combustion « anhydre » de l'oxyde de carbone (centres actifs : atomes d'oxygène) par un mécanisme de combustion « humide » (centres actifs : atomes d'oxygène, radicaux hydroxyles et atomes d'hydrogène).

Ces deux effets sont indissociables, mais les phénomènes macroscopiques à l'observation desquels ils conduisent imposent de considérer séparément les deux parties qui composent le cours de la réaction :

- la réaction qui se produit pendant la période d'induction,
- la réaction qui suit la période d'induction.

Nous allons envisager une rapide description de cet état de fait pour les diverses conditions expérimentales que nous avons déterminées et qui correspondent respectivement à l'observation de phénomènes distincts.

A - La réaction qui se produit pendant la période d'induction

Les périodes d'induction (ou retards) précédant l'apparition des flammes ou des variations de pression (enregistrements de réactions lentes) correspondent à un *ralentissement considérable de l'évolution de la réaction inhibée* et s'identifient au temps de consommation de l'inhibiteur par capture des centres actifs de cette réaction.

1° Concentrations notables en inhibiteur : phénomène des flammes à longs retards.

Le phénomène des flammes à longs retards correspond à une inhibition considérable de la combustion de l'oxyde de carbone par l'inhibiteur envisagé: le développement de cette réaction pendant la période d'induction est limité à la *réaction d'initiation* (inhibition totale) qui s'effectue à la paroi, en dépendance d'une compétition entre les réactions de chimisorption des deux combustibles en présence. Nous avons effectué dans ces conditions une première détermination cinétique, portant exclusivement sur l'étape d'adsorption de la chimisorption réversible de l'oxyde de carbone sur les parois de silice.

Dans le cas des flammes à longs retards de la combustion de l'éthane, le double rôle que nous avons évoqué se traduit par un accroissement de la vitesse de consommation de l'inhibiteur pendant la période d'induction, mais l'étape d'initiation de la combustion de l'oxyde de carbone *demeure encore seule* à considérer dans le phénomène d'inhibition.

2° Très faibles concentrations en inhibiteur : variations d'activité réactionnelle du système oxyde de carbone-oxygène

Les conditions de concentrations très faibles en cyanogène dans les mélanges d'oxyde de carbone et d'air ne nous ont conduits qu'à mettre en évidence l'importance de la notion de recouvrement critique des parois du réacteur par l'inhibiteur, c'est-à-dire à définir le mécanisme propre de l'inhibition ; le cyanogène est, rappelons-le, un inhibiteur trop important de la combustion de l'oxyde de carbone pour nous avoir permis d'observer les variations d'activité réactionnelle de cette réaction par la variation correspondante des retards de réaction.

L'éthane, par contre, nous a conduits à observer ce phénomène : la consommation de l'inhibiteur pendant la période d'induction s'effectue dans ces conditions par réaction entre les molécules d'éthane et les atomes d'oxygène : centres actifs de la réaction oxyde de carbone-oxygène créés par *l'initiation et la propagation* de cette réaction (inhibition partielle) et dont notre méthode a permis de déterminer les constantes cinétiques, parallèlement à celle des réactions de rupture des chaînes du mécanisme en cause ; cette réaction de capture des atomes d'oxygène est accompagnée de celle des radicaux OH et des atomes d'hydrogène issus de la réaction d'inhibition primaire en phase homogène.

B - La réaction qui suit la période d'induction

Après l'élimination de l'inhibiteur du milieu réactionnel, la réaction oxyde de carbone-oxygène retrouve des conditions de développement autonome.

Les facteurs cinétiques déterminant l'observation d'une réaction explosive ou d'une réaction lente sont entièrement dépendants de l'évolution de la réaction qui précède l'apparition de la flamme ou de la réaction lente.

Cette évolution, qui ne fait participer que les atomes d'oxygène lorsque l'inhibiteur employé est le cyanogène, fait intervenir la création des centres actifs H et OH par la réaction d'inhibition primaire en phase homogène se produisant durant toute la période d'induction lorsque l'inhibiteur est l'éthane.

Ainsi, la promotion secondaire apportée au mécanisme de la réaction inhibée peut se manifester — outre par l'accroissement de la vitesse d'évolution pendant la période d'induction — par l'apparition de flammes dans des conditions où, sans inhibiteur ou en présence d'un inhibiteur non hydrogéné (cyanogène), seules des réactions lentes auraient été observables : c'est-à-dire par *un agrandissement du domaine explosif* (apparition de la troisième limite et substitution de la zone de luminiscences par une zone de flammes).

Ces deux manifestations principales de la balance entre les effets inhibiteur et promoteur de l'éthane vis-à-vis de la combustion explosive de l'oxyde de carbone : ralentissement de la réaction inhibée et agrandissement du domaine explosif de cette réaction, pourraient sembler contradictoires. Il n'en est pas moins vrai que, selon les arguments que nous venons d'exposer, ces deux phénomènes se complètent, puisque la morphologie du domaine d'explosion de l'oxyde de carbone en présence d'inhibiteur est en dépendance étroite de l'évolution de la réaction inhibée pendant la période d'induction.

Nous avons considéré, dans ce travail, l'influence inhibitrice de deux combustibles simples : le cyanogène et l'éthane. Les observations auxquelles nous avons été conduits, en ce qui concerne l'influence plus complexe de l'éthane, sont essentiellement liées à la présence d'hydrogène dans sa molécule.

Il est ainsi possible d'envisager avec assurance la généralisation des résultats et conclusions que nous avons obtenus dans ces conditions à l'influence de tous les combustibles hydrocarbonés inhibiteurs de la combustion de l'oxyde de carbone.

CONCLUSION

L'étude de l'inhibition de la combustion explosive de l'oxyde de carbone a été effectuée selon la méthode statique. Les inhibiteurs utilisés ont été :

- Le *cyanogène*, combustible simple dont la molécule ne renferme pas d'hydrogène.
- L'*éthane*, composé hydrocarboné qui possède des limites d'explosion bien déterminées dans nos conditions expérimentales.

Les résultats obtenus permettent de distinguer deux parties dans le présent mémoire :

- Le mécanisme de l'inhibition.
- La cinétique de la réaction oxyde de carbone-oxygène.

Interprétation du mécanisme de l'inhibition : cas particulier du phénomène des flammes à longs retards

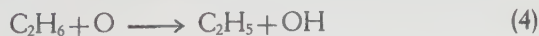
Les différents aspects du problème envisagé ont confirmé l'existence d'un double processus d'inhibition, dont les deux étapes ont une nature physico-chimique distincte :

— La première relève d'un phénomène *hétérogène* ; c'est le recouvrement des parois par le cyanogène ou par l'éthane qui conditionne directement l'importance de la réaction d'« activation » de la molécule d'oxyde de carbone sur la surface et, par suite, son aptitude à initier les chaînes réactionnelles par la formation des premiers centres actifs de la réaction oxyde de carbone-oxygène : les atomes d'oxygène. Ce phénomène s'est montré accessible à l'observation lors de l'étude des mélanges oxyde de carbone-air très faiblement concentrés en inhibiteur, la variation particulière des retards à l'explosion dans ces conditions étant principalement attribuable à l'atteinte d'un recouvrement critique des parois de l'enceinte réactionnelle par l'inhibiteur.

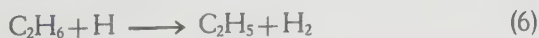
— La seconde relève d'un phénomène *homogène* : c'est l'inhibition en phase gazeuse, qui procède de la « capture » par les molécules de l'inhibiteur, des atomes d'oxygène : centres actifs de la réaction oxyde de carbone-oxygène, selon la réaction :



dans le cas particulier du cyanogène et, si l'inhibiteur est l'éthane, la réaction :



de capture des atomes d'oxygène : réaction primaire d'inhibition en phase homogène, accompagnée des réactions :



de capture des radicaux hydroxyles et des atomes d'hydrogène, centres actifs de la combustion « humide » de l'oxyde de carbone, dont il est nécessaire d'envisager la participation dans le mécanisme, si l'on considère que la réaction (4) est précisément à l'origine de la formation de radicaux hydroxyles, centres actifs fortement promoteurs de la réaction oxyde de carbone-oxygène.

Ce mécanisme d'inhibition en phase gazeuse de la combustion explosive de l'oxyde de carbone par l'éthane, que nous venons d'évoquer, est généralisable à l'influence de tout composé inhibiteur de cette combustion, qui possède de l'hydrogène dans sa constitution moléculaire.

La réaction (4) d'inhibition primaire en phase homogène, entre les molécules d'éthane et l'oxygène atomique, joue un double rôle vis-à-vis de la réaction oxyde de carbone-oxygène : *c'est une réaction complexe d'inhibition-promotion* :

— *l'inhibition* résulte du processus réactionnel qui vient d'être décrit ;

— *la promotion* est introduite par la création, au cours de cette réaction, des radicaux hydroxyles, fortement accélérateurs de la réaction de combustion de l'oxyde de carbone.

L'effet promoteur, inexistant lorsque l'inhibiteur utilisé est le cyanogène, se traduit, en présence d'un inhibiteur hydrogéné, par une consommation accélérée de celui-ci pendant la période d'induction — celle-ci représentant, dans tous les cas, le temps de consommation de l'inhibiteur.

Le phénomène d'inhibition homogène que nous venons d'envisager s'identifie dans tous les cas, à une *contribution de la réaction inhibée à la formation des centres actifs de la réaction de combustion du composé inhibiteur*.

En présence de concentrations élevées en inhibiteur, on observe le *phénomène des flammes à longs retards* : ce phénomène est essentiellement la *conséquence de l'inhibition hétérogène*, en ce sens que l'apparition de la flamme à long retard se produit lorsque la paroi se « libère » de l'inhibiteur, ce qui s'effectue, dans les conditions d'existence du phénomène, par la réaction d'initiation de combustion propre de l'inhibiteur.

On a pu définir le mécanisme responsable de l'apparition de ce type particulier de flammes : l'inhibition en phase gazeuse homogène procède en effet, dans ces conditions, finalement, de la capture des atomes d'oxygène créés, dans ces conditions, par *l'étape d'initiation de la réaction inhibée*.

Par son caractère de dépendance des réactions d'inhibition en cause, le phénomène des flammes à longs retards, que l'on rencontre fréquemment dans l'oxydation des hydrocarbures, implique ainsi *l'existence d'un processus hétérogène* dans les mécanismes d'oxydation des réactions de combustion de haute température. L'interprétation que nous avons donnée du phénomène des flammes à longs retards et la méthode d'étude cinétique qui en a été déduite doivent pouvoir être étendues aux phénomènes analogues présentés par la plupart des composés hydrocarbonés inhibiteurs de la combustion de l'oxyde de carbone.

Nous avons, en outre, mis en évidence une méthode expérimentale permettant de déterminer la chaleur de chimisorption du cyanogène et de l'éthane sur la silice fondue transparente. Cette méthode apparaît d'un intérêt certain par sa généralisation possible, si l'on envisage la difficulté que l'on rencontre habituellement dans l'étude des phénomènes de chimisorption sur les solides de faible surface spécifique.

Étude cinétique de la réaction oxyde de carbone-oxygène

L'étude de l'inhibition de la combustion explosive de l'oxyde de carbone par de très faibles quantités d'éthane a permis, ce qui n'avait pas été le cas pour les mélanges cyanogène-oxyde de car-

bone-air de concentrations analogues en inhibiteur, de mettre en évidence les variations d'activité réactionnelle du système oxyde de carbone-oxygène, dans le domaine de combustion en péninsule de l'oxyde de carbone.

Il a été ainsi possible :

— de montrer que le phénomène en cause, en dépendance permanente de l'inhibition à la paroi, est lié à une inhibition en phase gazeuse homogène par « capture » — outre des centres actifs hydrogénés de la combustion « humide » de l'oxyde de carbone — des atomes d'oxygène créés, non seulement par la réaction d'*initiation* de cette combustion, mais également par les réactions consécutives de *propagation* et *ramification* des chaînes du système oxyde de carbone-oxygène, la consommation de l'inhibiteur envisagé *procédant dans ces conditions du mécanisme de combustion du composé inhibé* ;

— de définir le mécanisme de l'étape hétérogène d'initiation de la réaction inhibée : elle consiste dans une *chimisorption réversible* de la molécule d'oxyde de carbone, avec formation d'un complexe de chimisorption nécessaire à l'initiation des chaînes réactionnelles par *oxydation hétérogène* du complexe formé ;

— de valider par suite les valeurs des constantes cinétiques de cette réaction, par comparaison à celles déterminées lors de l'étude du phénomène des flammes à longs retards pour les mélanges de concentrations notables en inhibiteur ;

— de définir la *variation du facteur φ d'évolution de la combustion de l'oxyde de carbone*, en fonction des variables expérimentales, et de déterminer par suite les constantes cinétiques qui lui sont attribuables ;

— de montrer que l'atteinte des conditions critiques d'explosion à la première limite est liée à une *valeur critique du recouvrement des parois de l'enceinte réactionnelle par l'oxyde de carbone*.

Il a enfin été possible, au cours de ce travail, d'observer la *troisième limite* de combustion de l'oxyde de carbone. Les résultats obtenus au cours de l'étude ont permis de donner une interprétation possible de ce fait inhabituel, en dépendance de la promotion secondaire apportée par l'éthane au mécanisme de la réaction oxyde de carbone-oxygène, c'est-à-dire de la formation des radicaux hydroxyles à partir de la réaction d'inhibition primaire en phase homogène.

Le remplacement, en présence d'éthane, de la *zone de luminescences* propre aux mélanges oxyde de carbone-air « secs », par une *zone de flammes*, est sans doute un phénomène lié à une cause identique.

Ce travail nous a permis d'expérimenter une méthode nouvelle et pratique d'étude de la cinétique d'une réaction à trois limites d'explosion. Nous pensons que les résultats que nous avons obtenus témoignent de la valeur de cette méthode.

La généralisation de son application à la recherche du mécanisme détaillé d'une réaction de combustion en est la conséquence logique. Le problème apparaît assez complexe par les multiples actions simultanées, homogènes ou hétérogènes, qu'il sous-entend, selon de la caractère de la réaction considérée. La solution de ce problème suppose, outre le choix judicieux des composés inhibiteurs et des composés inhibés, celui de réactions suffisamment simples.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) **Semenov, N. N.** : « Chemical Kinetics and Chain Reactions » (Oxford, 1935).
- (2) **Freling, E., et Laffitte, P.** : C. R. Acad. Sci., **208**, 1905 (1939).
Freling, E., et Laffitte, P. : Trans. Far. Soc., **42**, 328 (1946).
- (3) **Dugleux, P., et Freling, E.** : Rev. Inst. Franç. Pétrole, **4**, 459 (1949).
- (4) **Dugleux, P.** : Thèse (Paris, 1949).
- (5) **Hadow, H. J., et Hinshelwood, C. N.** : Proc. Roy. Soc., **132 A**, 375 (1931).
- (6) **James, H.** : Rev. Inst. Franç. Pétrole, **12**, 1241 (1957) ; **13**, 83 (1958).
- (7) **James, H.** : Rev. Inst. Franç. Pétrole, **13**, 338 (1958).
- (8) **James, H.** : Rev. Inst. Franç. Pétrole, **13**, 349 (1958).
- (9) **James, H., et Vidal, F.** : Etude en cours de publication.
- (10) **Kourilsky, C., et James, H.** : Bull. Soc. Chim. France, p. 563 (1962).
- (11) **Sagulin, A. B.** : Z. Physik. Chem., **B 1**, 275 (1928).
- (12) **Garner, W. E., et Gomm, A. S.** : Trans. Far. Soc., **24**, 470 (1928).
- (13) **Kopp, D., Kowalskii, A., Sagulin, A. B., et Semenov, N. N.** : Z. Physik. Chem. Abstr., **B 6**, 307-29 (1930).
- (14) **Cosslett, V. E., et Garner, W. E.** : Trans. Far. Soc., **27**, 176 (1931).
- (15) **Hadman, G., Thompson, H. W., et Hinshelwood, C. N.** : Proc. Roy. Soc., **A 137**, 87 (1932).
- (16) **Hadman, G., Thompson, H. W., et Hinshelwood, C. N.** : Proc. Roy. Soc., **A 138**, 297 (1932).
- (17) **Griffing, V. F., et Laidler, K. J.** : 3d Symposium on Combustion and Flame, and Explosion Phenomena, p. 432 (1949).
- (18) **Lewis, B., et Von Elbe, G.** : « Combustion, Flame and Explosions of Gases », p. (1951).
- (19) **Gordon, A. S.** : J. Chem. Phys., **20**, 340-1 (1952).
- (20) **Bone, W. A.** : J. Chem. Soc., 338 (1931).
- (21) **Prettre, M., et Laffitte, P.** : C. R. Acad. Sc. Paris, **188**, 1403 (1929).
- (22) **Topley, B.** : Nature, **125**, 560-1 (1930).
- (23) **Hoare, D. E., et Walsh, A. D.** : Nature, **170**, 838-9 (1952).
- (24) **Hoare, D. E., et Walsh, A. D.** : T.F.S., **50**, 37 (1954).
- (25) **Kondratjewa, H., et Kondratjew, V.** : Acta Physicochimica U.R.S.S., **VIII**, 481 (1938).
- (26) **Fenimore, C. P., et Jones, G. W.** : J. Phys. Chem., **61**, 651 (1957).
- (27) **Seery, D. J., et Palmer, H. B.** : Comb. and Flame G. B., n° 4, 289-292 (1960).
- (28) **Garner, W. E., et Hall, D. A.** : J. Chem. Soc., 2037-2047 (1930).
- (29) **Garner, W. E., Hall, D. A., et Harvey, F. E.** : J. Chem. Soc., 641 (1931).
- (30) **Walls, H. J.** : Trans. Far. Soc., **32**, 1495 (1936).
- (31) **Cvetkova, V. I. ; Voevodskii, V. V. et Chirkov, N. M.** : Zhur. Fiz. Khim. SSSR., **29**, n° 2, 380-9 (1955).
- (32) **Slootmaekers, P. J., et Van Tiggelen, A.** : Bull. Soc. Chim. Belge, **65**, p. 425-434 (1956).
- (33) **Buckler, E. J., et Norrish, R. G. W.** : Proc. Roy. Soc. A **167**, 292, (1938).
- (34) **Enikolopyan, N. S., et Nalbandyan, A. B.** : Doklady Akad. Nauk SSSR., **85**, 1309-12 (1952).
- (35) **Warren, D. R.** : Fuel, **XXXIII**, 203 (1954).
- (36) **Scholte, T. G., et Vaags, P. B.** : Comb. and Flame, **3**, p. 503 (1959) ; id. p. 511.
- (37) **Gallard-Hasid, J., James, H., et Imelik, B.** : Deuxième Congrès International de Catalyse, Paris (1960).
- (38) **Lewis, B., et Von Elbe, G.** : « Combustion, Flames and Explosions of Gases », p. 78-83, New-York, Academic Press (1951).
- (39) **Laidler, K. J., et Schuler, K. E.** : Ind. Engng. Chem., **43**, n° 12, 2758-61 (1951).
- (40) **Gordon, A. S., et Knipe, R. H.** : J. Phys. Chem., **59**, 1160 (1955).
- (41) **Gaydon, A. G.** : « The spectroscopy of Flames », Chapman and Hall, Ltd., London, p. 103 (1957).

- (42) **Gallard-Hasid, J.** : Thèse, Paris (1958).
- (43) **Laidler, K. J.** : « Chemical Kinetics », p. 151 (1951).
- (44) **Benson, S. W.** : « The foundations of Chemical Kinetics », Mc-Graw Hill, p. 630 (1960).
- (45) **Laidler, K. J.** : « Chemical Kinetics », p. 330 (1951).
- (46) **Broida, H. P., et Gaydon, A. G.** : Trans. Far. Soc., **49**, 1190 (1953).
- (47) **Kaskan, W. E.** : Com. and Flame, **3**, 139 (1959) ; id. **3**, 49 (1959).
- (48) **Avramenko, L. I.** : J. Phys. Chem. USSR., **21**, 1135-42 (1957).
- (49) **Avramenko, L. I., et Lorentso, R. V.** : Zhur. Fiz. Khim., **24**, 207-13 (1950).
- (50) **Tagirov, R. B.** : Opt. i. Spektroskopiya, **8**, 312-4 (1960).
- (51) **Jost, W.** : « Explosion and Combustion Processes in Gases », p. 334 (1946).
- (52) **Levy, A., et Kurz, P. F.** : J. Amer. Chem. Soc., **77**, 1459 (1955).
- (53) **Semenov, N. N.** : Acta Physicochimica URSS, **20**, 291 (1945).
- (54) **Jost, W.** : « Explosion and Combustion Processes in Gases », p. 317 (1946).
- (55) **Jost, W.** : « Explosion and Combustion Processes in Gases », p. 372 (1946).
- (56) **Benson, S. W.** : « The Foundations of Chemical Kinetics », p. 446 (1960).
- (57) **Minkoff, G. J., et Tipper, C. F. H.** : « Chemistry of Combustion Reactions », London, Butterworths, p. 58 (1962).
- (58) **Selwood, P. W.** : J. Amer. Chem. Soc., **79**, 3346 (1957).
- (59) **Thomas, W. J.** : Trans. Far. Soc., **53**, 1124 (1957).
- (60) **Wright, P. G., Ashmore, P. G., et Kemball C.** : Trans. Far. Soc., **54**, 1692 (1958).
- (61) **Cusin, F., et James, H.** : J. Chim. Physique, Paris, **52**, p. 162 (1961).
- (62) **Cusin, F., et James, H.** : J. Chim. Physique, Paris, **52**, p. 730 (1961).
- (63) **Cusin, F., et James, H.** : J. Chim. Physique, Paris, **53**, p. 454 (1962).
- (64) **Semenov, N. N.** : « Some Problems of Chemical Kinetics and Reactivity » (1959).
- (65) **Laidler, K. J.** : « Chemical Kinetics », p. 165 (1951).
- (66) **Avramenko, L. I., et Lorentso, R. V.** : Zhur. Fiz. Khim., **24**, 207-13 (1950).
- (67) **Avramenko, L. I., et Lorentso, R. V.** : Doklady Akad. Nauk. SSSR., **67**, 867-9 (1949).
- (68) **Greaves, J. C., et Linnett, J. W.** : Trans. Far. Soc., **54**, 1323 (1958).
- (69) **Hacker, D. S., Marschall, S. A., et Steinberg, M.** : J. Chem. Phys., **35**, 1788 (1961).
- (70) **Avramenko, L. I., et Kolesnikova, R. V.** : Izvest. Akad. Nauk SSSR., Otdel. Khim. Nauk, n° 9, p. 1562 (1959).
- (71) **Van Tiggelen, A., Sloodmaekers, P. J., et de Jaegere, S.** : XXXI Congrès International de Chimie Industrielle, vol. I, p. 549 (1958).
- (72) **Laidler, K. J.** : « The Chemical Kinetics of Excited States », Oxford, p. 72 (1955).
- (73) **Laidler, K. J.** : « The Chemical Kinetics of Excited States », Oxford, p. 111 (1955).
- (74) **Laidler, K. J.** : « The Chemical Kinetics of Excited States », Oxford, p. 79 (1955).
- (75) **Jost, W.** : « Explosion and Combustion Processes in Gases », MC-Graw Hill Book Company, p. 316-7 (1946).
- (76) **Cusin, F., et James, H.** : J. Chimie Physique, Paris, **53**, p. 949 (1962).
- (77) **Laffitte, P., Cusin, F., et James, H.** : Comb. and Flame, **3**, 163 (1962).
- (78) **Avramenko, L. I.** : Zhur. Fiz. Khim., **23**, 790-9 (1949).
- (79) **Redhead, P. A.** : Trans. Far. Soc., **57**, p. 641 (1961).
- (80) **Yates, J. Jr., et Garland, G. W.** : J. Phys. Chem., **65**, p. 617 (1961).
- (81) **O'Neill, C. E., et Yates, D. J. C.** : J. Phys. Chem., **65**, p. 901 (1961).
- (82) **Denbesten, I. E., Fox, P. G., et Selwood, P. W.** : J. Phys. Chem., **66**, p. 450 (1961).
- (83) **Ganguli, N. C., Kini, K. A., et Basak, N. G.** : J. Sci. Industr. Res. India, vol. D, **20**, n° 6, 216-8 (1961).
- (84) **Blyholder, G.** : J. Chem. Phys., **36**, p. 2036 (1962).
- (85) **Blyholder, G., et Neff Laurence, D.** : J. Phys. Chem., **66**, p. 1664 (1962).
- (86) **Gruber, H. L.** : J. Phys. Chem., **66**, p. 48 (1962).
- (87) **Benson, S. W.** : « The Foundations of Chemical Kinetics », Mc-Graw Hill Book Company, p. 633 (1960).
- (88) **Langmuir, I.** : Trans. Far. Soc., **17**, 621 (1922).
- (89) **Bodenstein, M., et Othmer, F.** : Z. Physik. Chem., **53**, 166 (1945).
- (90) **Garner, W. E., et Al.** : Proc. Roy. Soc. (London), A 211, 472 (1952) ; id. A 197, 294 (1959) ; Disc. Far. Soc., **8**, 246 (1950).

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

APPLICATION DES LASERS A L'ÉTUDE DES
PHÉNOMÈNES NON LINÉAIRES

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 17 avril 1963

Le Doyen

de la Faculté des Sciences,

Marc ZAMANSKY

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

*Le Recteur de l'Académie
de Paris,*

Jean ROCHE

